Ueber die elektrolytische Perchloratbildung.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

vorgelegt

der hohen philosophischen Fakultät

(mathematisch-naturwissenschaftliche Sektion)

der

Universität Zürich

von

Wilhelm Oechsli

Dipl. Chemiker

von Zürich

Begutachtet von

Herrn Prof. Dr. **H. Abeljanz.**

Halle a. S.

Druck von Wilhelm Knapp.

1903.

Ueber die elektrolytische Perchloratbildung.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

vorgelegt

der hohen philosophischen Fakultät

(mathematisch-naturwissenschaftliche Sektion)

der

Universität Zürich

von

Wilhelm Oechsli

Dipl. Chemiker

von Zürich.

Begutachtet von

Herrn Prof. Dr. H. Abeljanz.

Halle a. S.

Druck von Wilhelm Knapp.

1903.

Meinem lieben Freunde
Emil Haemig!

Vorliegende Arbeit wurde während des Sommersemesters 1902 und des Wintersemesters 1902/1903 im elektrochemischen Laboratorium der Königl. Sächsischen Technischen Hochschule zu Dresden ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Professor Dr. **F. Foerster,**

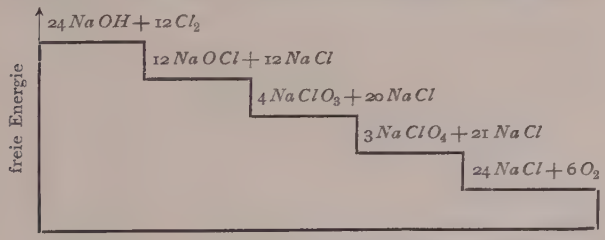
auf dessen Veranlassung diese Arbeit unternommen wurde, spreche ich meinen aufrichtigsten und bleibenden Dank aus für den steten und wertvollen Beistand, den er mir im Verlaufe der Arbeit in so reichem Masse hat zu teil werden lassen.

Ueber die elektrolytische

Perchloratbildung.

Einleitung.

Bei der Einwirkung von Chlor auf Alkalien, d. h. auf Hydroxylionen, entstehen bekanntlich zunächst unterchlorigsaure Verbindungen. Aus diesen bilden sich von selbst unter geeigneten Umständen chlorsaure Verbindungen, aus ihnen weiter, und zwar wiederum von selbst, überchlorsaure Verbindungen, und die Reihe dieser Umwandlungen hat ihr Ende erreicht, wenn schliesslich die sauerstoffreichsten Chlorverbindungen in Chloride und freien Sauerstoff zerfallen sind. Es handelt sich bei diesen Uebergängen um einen stufenweisen Verlust an freier Energie, wofür Ostwald das Schema aufstellt[1]):



Hierbei sind die bei der Hypochloritbildung entstehenden $12 H_2O$ fortgelassen, da sie nachher Aenderungen nicht mehr erfahren. Durch

1) Grundlinien der anorg. Chemie, 227.

die Untersuchungen von Foerster, Müller und Jorre ist der Uebergang zu den unterchlorigsauren und dieser zu den chlorsauren Verbindungen seinem Verlaufe nach im wesentlichen jetzt festgestellt. Insbesondere hat sich gezeigt, dass auch die elektrolytische Darstellung dieser Körper auf Vorgängen beruht, welche die gleichen oder analoge sind, wie die auf rein chemischem Wege zu diesen Verbindungen führenden.

Dass auch die Entstehung der vierten Stufe aus der dritten, also der Perchlorate aus den Chloraten, eine freiwillige ist, lehren folgende Tatsachen:

Trockene chlorsaure Salze gehen beim Erhitzen, wie man weiss, unter Verlust von etwa einem Viertel ihres Sauerstoffgehaltes[1]) in überchlorsaure über, wobei wohl die Vorgänge

(1) $2\,KClO_3 = KClO_4 + O_2 + KCl,$

(2) $4\,KClO_3 = 3\,KClO_4 + KCl$

sich nebeneinander abspielen. Ferner erweist sich die Chlorsäure als wenig beständig, wenn ihre Konzentration ein gewisses Mass überschreitet, sei es durch Eindampfen, sei es durch Zusatz sehr konzentrierter Säuren, z. B. Schwefelsäure, zu ihren Salzen. Hierbei entsteht, zum Teil neben Sauerstoff und Chlor, Chlordioxyd und Ueberchlorsäure.

Die Entstehung dieser Säure kann man als auf folgenden Vorgängen beruhend annehmen. Zunächst geht die Chlorsäure über in Ueberchlorsäure und chlorige Säure:

(3) $2\,HClO_3 = HClO_4 + HClO_2.$

---

1) Michaelis **3**, 115.

Sobald aber Chlorsäure und chlorige Säure aufeinander treffen, bilden sie das gemischte Anhydrid Chlordioxyd:

(4) $HClO_3 + HClO_2 \rightarrow H_2O + 2\,ClO_2$.

Dieser Vorgang ist ja umkehrbar, indem ein Ueberschuss an Hydroxylionen Chlordioxyd in Chlorat und Chlorit überführt; im vorliegenden Falle aber wird er durch die hohe Wasserstoffionenkonzentration und die Flüchtigkeit des Chlordioxyds praktisch eindeutig zu Gunsten von Chlordioxyd verlaufen.

Die Entstehung der Ueberchlorsäure auf diesem Wege wäre ganz analog derjenigen der Chlorsäure aus unterchloriger Säure. Auch diese geht von selbst, zumal schnell bei gesteigerter Konzentration, über in Chlorsäure und Salzsäure:

(5) $3\,HClO = HClO_3 + 2\,HCl$.

Die Salzsäure wird aber sofort mit weiterer unterchloriger Säure Chlor liefern durch einen Vorgang, der wiederum ein umkehrbarer ist, hier aber angesichts der Wasserstoffionenkonzentration und der Flüchtigkeit des Chlors eindeutig verläuft:

(6) $HClO + HCl \rightarrow Cl_2 + H_2O$.

Stellen wir beide analogen Vorgänge nur im Hinblick auf Anfangs- und Endzustand zusammen, so ergiebt sich für die Entstehung der Ueberchlorsäure:

(7) $3\,HClO_3 = HClO_4 + 2\,ClO_2 + H_2O$,

und für die Entstehung der Chlorsäure:

(8) $5\,HClO = HClO_3 + 2\,Cl_2 + 2\,H_2O$.

Es handelt sich hier ganz offenbar um zwei Fälle, welche zu den kürzlich von Luther[1]) eingehend energetisch behandelten gehören, bei

1) Zeitschr. f. physik. Chemie **36**, 393.

denen eine mittlere Oxydationsstufe von selbst in eine höhere und eine niedrigere zerfällt.

Schliesslich vermag, ähnlich wie die Wärme oder eine hohe Säurekonzentration, auch das Licht die Selbstverwandlung der Chlorsäure in Ueberchlorsäure herbeizuführen. Auch im Chlorwasser, in welchem ja die Verwandlung der darin stets enthaltenen unterchlorigen Säure in Chlorsäure, wie man weiss, durch Licht erheblich beschleunigt wird [1]), ist Ueberchlorsäure aufgefunden worden.

Dem Umstande, dass die Entstehung der Ueberchlorsäure aus Chlorsäure mit einem Austritt von freier Energie verbunden ist, entspricht es, dass sie viel beständiger ist als diese und nicht nur in wässeriger Lösung, sondern auch in reinem Zustande gewonnen werden kann. Dem entspricht es ferner, dass die Ueberchlorsäure in wässeriger Lösung sich kaum mehr als Oxydationsmittel, z. B. gegenüber schwefliger Säure, betätigt, die Chlorsäure aber als ein stärkeres Oxydationsmittel bekannt ist, da sie auch Salzsäure zu Chlor zu oxydieren vermag.

Der Unterschied beider Säuren kommt auch in ihren Oxydationspotentialen, soweit Messungen darüber vorliegen, zum Ausdruck. Nach Neumann [2]) beträgt das absolute Potential einer Lösung, die im Liter etwa $^1/_5$ Mol. enthält, für Chlorsäure — 1,416 Volt, für Ueberchlorsäure — 1,267 Volt. Ganz ähnliches zeigt sich auch im thermochemischen Verhalten beider Säuren.

Dem gegenüber war es auffallend, dass die Ueberchlorsäure und ihre Salze leicht mit

---

1) Klimenko, Berliner Bericht **28**, 2558.
2) Zeitschr. f. physik. Chemie **14**, 193.

Hilfe elektrolytischen Sauerstoffs aus den entsprechenden chlorsauren Verbindungen dargestellt werden können, und zwar zweckmässig bei hoher anodischer Stromdichte, d. h. unter besonders reichlicher Zufuhr elektrischer Energie.

Besonders auffallend aber war dieser elektrolytische Vorgang im Hinblick darauf, dass auch die überjodsauren Salze wie die freie Ueberjodsäure durch Elektrolyse jodsaurer Verbindungen nach den Versuchen von Müller und Friedberger[1]) dargestellt werden können. Und doch sind in energetischer Hinsicht die Beziehungen der überjodsauren Verbindungen zu den jodsauren die umgekehrten wie die der überchlorsauren Verbindungen zu den chlorsauren. Denn die überjodsauren Verbindungen sind an freier Energie reicher als die jodsauren. Die Ueberjodsäure ist ein starkes Oxydationsmittel und erweist sich insofern der Jodsäure gegenüber als stärkeres Oxydationsmittel, als sie zum Unterschied von dieser auch Essigsäure zu verbrennen vermag. Auch scheiden Perjodate schon bei Gegenwart von Bikarbonat aus Jodkalium Jod ab und gehen dabei in Jodate über, während diese erst bei erheblicher Wasserstoffionenkonzentration der Lösung aus Jodionen freies Jod erzeugen.

Ueberjodsaure Verbindungen entstehen auch nicht von selbst glatt aus jodsauren, wenn man von der verwickelten Zersetzung des geglühten jodsauren Baryums, Strontiums oder Calciums absieht, welche neben anderen Produkten auch überjodsaure Salze, z. B. das basisch überjod-

---

1) Zeitschr. f. Elektrochemie 7, 509; Berliner Ber. 35, 2652.

saure Baryum $Ba_5 J_2 O_{12}$ liefert. Hierbei muss es dahingestellt bleiben, ob nicht ein gewisser Teil der zugeführten Wärmemenge zur Perjodatbildung gebraucht wird. Bei gewöhnlicher Temperatur entstehen überjodsaure Salze aus jodsauren stets auf dem Wege der Oxydation, z. B. mittelst unterchlorigsaurer Salze, also unter Zufuhr von chemischer Energie.

Angesichts dieser Tatsachen, welche voraussehen lassen, dass die noch nicht ausgeführten Bestimmungen der Oxydationspotentiale für Ueberjodsäure ein negativeres Potential als für Jodsäure ergeben werden (absolutes Potential für eine n/5 KJO_3-Lösung — 1,489 Volt), kann es nicht Wunder nehmen, dass auch Zufuhr elektrischer Energie die Oxydation jodsaurer Verbindungen zu überjodsauren bewirkt. Anderseits muss nach der Tatsache, dass noch niemals durch rein chemische Oxydation chlorsaurer Verbindungen überchlorsaure gewonnen wurden, gerade die Möglichkeit, durch elektrolytischen Sauerstoff Perchlorate und Ueberchlorsäure zu erzeugen, besonders überraschen.

Vergleicht man aber die Vorgänge der elektrolytischen Erzeugung überchlorsaurer und überjodsaurer Verbindungen etwas näher, so bemerkt man, dass zwischen beiden tiefgehende Unterschiede bestehen.

Wie Müller gezeigt hat, findet die elektrolytische Ueberjodsäurebildung für die gleiche Stromdichte bei niederer und hoher Temperatur statt. Die Perchloratbildung dagegen ist an tiefe Temperaturen gebunden, sofern man nicht die Stromdichte ausserordentlich steigert.

Die Perjodatbildung wird um so reichlicher, je niedriger man die Stromdichte wählt. Die

Perchloratbildung nimmt zu mit steigender Stromdichte.

Die Perjodatbildung verläuft in erheblichem Umfange an glatter und platinierter Anode, die Perchloratbildung, wie in vorliegender Arbeit festgestellt wurde, reichlich nur an glatter und an platinierter in ganz geringfügigem Masse.

Die Perjodatbildung findet sowohl in alkalischer wie in saurer Lösung statt. Die Perchloratbildung dagegen wird, wie ebenfalls in vorliegender Arbeit festgestellt wurde, durch die Alkalität unterdrückt.

Die vom Strom vollführte Perjodatbildung tritt in vollkommene Analogie zu anderen elektrolytischen Oxydationsprozessen, wie zur Oxydation der Oxalsäure, Ameisensäure, des Sulfits zu Sulfat, des Nitrits zu Nitrat u. s. w. In allen solchen Fällen erfolgt der Vorgang, natürlich mit wechselnden, aber nie verschwindenden Stromausbeuten an glatter wie an platinierter Anode, in alkalischer wie in saurer Lösung. Zumeist begünstigt in den genannten Fällen niedere Stromdichte die Oxydation, nur die Oxydation der Ameisensäure macht hierin insofern eine Ausnahme, als sie mit steigender Stromdichte zunimmt, also an ein Potential gebunden ist, das über dem der Sauerstoffentwicklung liegt[1]).

Die Perchloratbildung nimmt hingegen eine solche Ausnahmestellung ein, wie sie noch bei keiner anderen Oxydation beobachtet wurde und welche zu erklären den Anlass zu vorliegender Arbeit gab. In wieweit zu diesem Zwecke schon vorgearbeitet war, erhellt aus folgender Ueber-

---

1) Salzer, Zeitschr. f. Elektrochemie 8, 893

sicht über die auf die elektrolytische Perchloratbildung bezüglichen Arbeiten.

Die erste Veröffentlichung über elektrolytische Perchloratbildung machte im Jahre 1816 Graf Stadion gleichzeitig mit seiner Mitteilung von der Entdeckung der Ueberchlorsäure und des Chlordioxyds [1]). Er schreibt:

„Man kann dieses Salz (Kaliumperchlorat) unmittelbar darstellen, wenn man eine gesättigte Auflösung des chlorinsauren Kali (Kaliumchlorat) zwischen Platinadrähten in den Kreis einer voltaischen Säule bringt. Am besten gelingt der Versuch in einer heberförmigen Röhre. Sobald man die Kette schliesst, sieht man am Kupferpol den Wasserstoff sich entbinden und statt des ihm entsprechenden Sauerstoffs das oxygeniertchlorinsaure Kali (Kaliumperchlorat) in grosser Menge am Zinkpol niederfallen. Die Zusammensetzung dieses Salzes wird hier gleichsam versinnlicht "

Die freie Ueberchlorsäure gewann Graf Stadion durch Elektrolyse von einer wässerigen Chlordioxydlösung. Diesen Vorgang verfolgte er nicht nur qualitativ, sondern schon quantitativ mit Hilfe der Gasanalyse, wie folgender Abschnitt der Arbeit zeigt:

„Man kann diese Säure (Ueberchlorsäure) auf synthetischem Wege darstellen, wenn man die gesättigte Auflösung der dreifach-oxygenierten Chlorine in Wasser (Chlordioxyd, von Graf Stadion irrtümlich als eine Verbindung der Formel $Cl_2 O_3$ entsprechend angenommen) zwischen Platindrähten in den Kreis einer voltaischen Säule bringt. Diese Flüssigkeit ist ein

---

1) Gilberts Annalen 1816, Bd. **52**, 218.

schlechter Leiter der Elektrizität, es hat daher in den ersten Stunden des Versuchs kaum eine Gasentbindung statt. Setzt man aber den Versuch fort, so wird nach und nach ihre Natur geändert, und in demselben Verhältnis vermehrt sich die Menge der sich entbindenden Gasarten. Diese Gasarten sind Chlorine (Chlor), Oxygen und Hydrogen. Die Chlorine erkennt man an ihrem Geruch und an dem salzsauren Quecksilber, welches sich bildet, wenn man sich beim Auffangen der Gasarten des pneumatischen Quecksilberapparates bedient. Sie erscheint nur zu Anfang des Prozesses in bedeutenden Mengen und verschwindet zuletzt gänzlich. Das Oxygen und Hydrogen entbinden sich im Verhältnis von $1 : 2 + x$ Raumteilen. Die Grösse x ist veränderlich und wird im Laufe des Versuchs immer kleiner. Setzt man diesen so lange fort, bis sie verschwunden ist, so findet sich die Auflösung der dreifach-oxygenierten Chlorine in eine durchsichtige, farben- und geruchlose Flüssigkeit umgeändert, die alle Eigenschaften der im vorhergehenden Versuch auf chemischem Wege dargestellten Säure besitzt und wie diese mit ätzendem Kali ein Salz bildet, das demjenigen vollkommen ähnlich ist, von dem im gegenwärtigen Abschnitt gehandelt wird."

„Die dreifach-oxygenierte Chlorine" hält Winteler[1]) irrtümlicherweise für Chlorsäure. Letztere hat Graf Stadion merkwürdigerweise gar nicht elektrolysiert, wie folgende Stelle beweist:

„Die vierte Verbindung der Chlorine mit dem Sauerstoff (Ueberchlorsäure) erhält man aus der zweiten (Chlordioxyd), wahrscheinlich

1) Zeitschr. f. Elektrochemie **5**, 49.

auch aus der dritten (Chlorsäure) durch die Kraft der voltaischen Säule."

Wenn nun Winteler feststellt, dass bei der Elektrolyse von Kaliumchlorat eine Entwicklung von Chlorgas, wie Stadion es angebe, nicht stattfindet und sagt, infolgedessen müsse Stadion mit chloridhaltigem Chlorat gearbeitet und werde ausserdem den Geruch des ihm unbekannten Ozons für Chlorgeruch gehalten haben, so hat er offenbar Stadions mustergültige Arbeit wieder nicht genau gelesen; denn Stadion spricht bei der Chloratelektrolyse nur von Sauerstoff- und Wasserstoffentbindung, dagegen nur bei der Elektrolyse der Chlordioxydlösung von Chlor-, Sauerstoff- und Wasserstoffentwicklung, wie es auch nicht anders gewesen sein kann, da Chlordioxyd an der Kathode reduziert wird. Letztere Beobachtung machte auch Berzelius[1]), als er „chlorige Säure", d. h. Chlordioxyd elektrolysierte, wie folgende Stelle aus seinem Lehrbuche zeigt:

„Diese Säure (Ueberchlorsäure) bildet sich auch, wenn man die elektrische Säule mittelst Drähten von Platin sich durch liquide chlorige Säure entladen lässt, wobei sich Ueberchlorsäure an dem positiven Draht bildet, während Chlor an der negativen Seite entweicht."

Im Jahre 1847 berichtet Kolbe[2]), dass er durch Elektrolyse von „Unterchlorsäure", d. h. Chlordioxyd, Chlorsäure und Ueberchlorsäure erhalten habe. In seiner sehr kurzen Angabe heisst es dann weiter, dass bei der Elektrolyse einer Chlorkaliumlösung, die mit so viel Schwefel-

1) Lehrbuch der Chemie, Bd. **2**, 77.
2) Journ. f. prakt. Chemie **41**, 137.

säure versetzt war, dass die ganze Salzsäure frei werden musste, sich dennoch zuerst chlorsaures und dann erst überchlorsaures Kali bildete.

Von diesen drei Veröffentlichungen ist diejenige Graf Stadions die ausführlichste geblieben bis auf die neueste Zeit, in der zuerst Foerster[1]) auf die elektrolytische Perchloratbildung wieder aufmerksam machte und deren Bedingungen eingehender zu ergründen begann. Er fand, dass bei nicht zu geringer Stromdichte mit steigender Konzentration des Chlorats die Stromausbeute zunimmt, dass letztere auch durch Steigerung der Stromdichte zu erhöhen ist, dass bei der Elektrolyse niedere Temperaturen einzuhalten sind, dass die Perchloratbildung sowohl in saurer als in neutraler Lösung vor sich geht, während in alkalischer Lösung nur im Anfange der Elektrolyse eine freilich unbeträchtliche Oxydationswirkung stattfinde, welche um so energischer sei, je höhere Stromdichte man anwende, aber stets nach einiger Zeit wieder erlösche.

Nach dieser Arbeit von Foerster erschien diejenige Wintelers[2]), dessen ziemlich eingehende Untersuchungen ihn zu folgenden wesentlichen Resultaten kommen lassen:

1. Die Konzentration an Chlorat hat keinen bedeutenden Einfluss auf die Stromausbeute, solange erstere nicht unter einen Minimalgehalt sinkt.

2. Die Oxydation nimmt zu mit steigender Stromdichte.

---

1) Zeitschr. f. Elektrochemie **4**, 386.
2) Zeitschr. f. Elektrochemie **5**, 49 u. 217; **7**, 635.

3. Mit steigender Temperatur fällt die Stromausbeute.

4. Eine Anode, mit Platinschwarz überzogen, ergiebt eine bedeutend geringere Oxydationswirkung als eine glatte Platinanode.

5. Wird der Elektrolyt nicht künstlich durchgerührt, so bilden sich an der Anode saure Schichten, welche den Oxydationsvorgang beeinflussen. Ihre Bildungszeit, sowie ihre Konzentration, wird bedingt durch die Stromdichte.

6. Bei der Elektrolyse von Alkalichlorid findet nie primäre Perchloratbildung statt, sondern letztere setzt erst dann ein, wenn die Hauptmenge des Chlorids die Uebergangsstufen von Hypochlorit und Chlorat durchlaufen hat, und die Chloridkonzentration auf ein Minimum gesunken ist.

Eine theoretische Erklärung der elektrolytischen Perchloratbildung wird in den Arbeiten von Foerster wie denen von Winteler nicht gegeben. In beiden hat es sich wesentlich darum gehandelt, die günstigsten Bedingungen der Perchloraterzeugung ausfindig zu machen.

Soweit das Wesen des Vorganges in den bisherigen Veröffentlichungen berührt wird, tritt stets die Ansicht hervor, dass es sich um eine elektrolytische Oxydation des Chlorats zu Perchlorat handelt. Für eine solche wird die folgende Gleichung gelten:

(9) $ClO_3' + 2\,OH' + 2\oplus = ClO_4' + H_2O.$

Hierdurch wäre der Vorgang also lediglich auf Entladung von Hydroxylionen angewiesen. ClO_3-Ionen könnten sich wohl entladen, würden aber, wenn sie sich analog anderen Sauerstoff ent-

haltenden Anionen, wie etwa NO_3', SO_4'' u. s. w., verhielten, nach folgender Gleichung

(10) $2\,ClO_3' + H_2O + 2\oplus = 2\,HClO_3 + O$

als $HClO_3$ in Lösung gehen, und der sekundär abgeschiedene Sauerstoff hätte dieselbe Wirkung wie der primär durch OH-Entladung vom Strome erzeugte.

Es besteht nun aber noch eine andere Möglichkeit:

Nehmen viel ClO_3-Ionen an der Entladung teil, dann kann wohl an der Anode eine übermässig konzentrierte Chlorsäurelösung entstehen, die, wie oben erwähnt, unbeständig ist und sich von selbst zersetzt. Daher wäre auch folgender Vorgang an der Anode denkbar:

(11) $$2\,ClO_3' + H_2O + 2\oplus = HClO_4 + HClO_2 + O.$$

In diesem Falle würde dann der Sauerstoff die chlorige Säure und zwar zu Chlorsäure oxydieren.

Diese Selbstzersetzung an der Anode wäre ein Analogon zu der bei der ClO-Entladung sich abspielenden anodischen Chloratbildung:

(12) $$6\,ClO' + 3\,H_2O + 6\oplus = 2\,ClO_3' + 4\,Cl' + 6\,H^{\cdot} + 3\,O.$$

Die letztere ist ja ebenfalls der Selbstzersetzung der unterchlorigen Säure (Gleichung 5) analog.

Hiermit waren theoretische Gesichtspunkte gegeben, unter denen die Perchloratbildung zu studieren war. Insbesondere waren Versuche in alkalischer Lösung vonnöten, um die Wirkung der Hydroxylionen auf die Oxydation festzustellen. Auch war die Wiederholung einiger Versuche von Winteler, die besondere theoretische Wichtigkeit hatten, erforderlich.

Ferner ergab sich zur Prüfung der zu zweit ausgesprochenen Möglichkeit das Erfordernis, auch das Chlordioxyd und die chlorigsauren Salze auf ihr Verhalten an der Anode näher zu untersuchen, worüber bei den bisherigen Arbeiten über das elektrochemische Verhalten von Chlorsauerstoffverbindungen eingehende Erfahrungen noch nicht vorlagen.

Experimenteller Teil.

I. Elektrolyse von Chlorsäure und Chlorat.

Um die Bedingungen der Perchloratbildung nach allen Seiten hin festzustellen, wurde Chlorat in neutraler, saurer und alkalischer Lösung, bei variabler Stromdichte, Temperatur, an glatter und platinierter Anode der Elektrolyse unterworfen.

1. Die Art der Ausführung der Versuche.

a) Die Einrichtung des Elektrolysierapparates für neutrale und alkalische Lösungen.

Da, wie Foerster gezeigt hat, Alkalichlorat in neutraler Lösung an Platinkathoden nicht reduziert wird, wohl aber stark an solchen aus Eisen und in geringem Masse an solchen aus Kobalt, konnten die Versuche in neutraler und alkalischer Lösung bei Benutzung von Platinkathoden ohne Anwendung eines Diaphragmas ausgeführt werden.

Ein Glaszylinder von 10 cm Höhe und 5 cm Durchmesser bildete die Zelle, die oben mit einem fünffach durchbohrten Gummistopfen luftdicht abgeschlossen war. Durch letztere waren die in Glas eingeschmolzenen Drähte der Elektroden, ein Thermometer und Gasableitungsrohr

geführt. Die Anode bestand aus einem glatten, bezw. platinierten Platinblech von einer einseitigen Oberfläche von 3×4 qcm, also von einer wirksamen Oberfläche von 24 qcm. Denn der Anode stand auf beiden Seiten in einem Abstand von 12 mm je eine Kathode von einer einseitigen Oberfläche von 3×4 qcm gegenüber. Vor jedem Versuche wurde die glatte Anode ausgeglüht. Die Kathoden bestanden aus platiniertem Platinblech. Der Unterschied zwischen der Verwendung platinierter und glatter Kathoden liegt darin, dass bei Verwendung letzterer das Kathodenpotential während der Elektrolyse Schwankungen unterworfen ist, die bei Verwendung einer platinierten Kathode, sofern die Stromstärke konstant gehalten wird, in Wegfall kommen [1]), so dass man, was für anodische Vorgänge von Bedeutung ist, eine etwa im Verlaufe der Elektrolyse eintretende Aenderung der Klemmenspannung nur auf eine Aenderung des Anodenpotentials zurückführen kann. Das Thermometer diente zur Ablesung der mittleren Temperatur des Elektrolyten. Dies genügt vollkommen zur Feststellung des Einflusses der Temperatur. Letztere an der Anode noch besonders zu messen, wie Winteler es tut, ist unsicher. Durch das Gasableitungsrohr wurde das Zellengas aufgefangen und seiner Menge und Zusammensetzung nach mit dem Knallgas verglichen, das ein in denselben Stromkreis eingeschaltetes alkalisches Knallgasvoltameter nach Oettel im gleichen Zeitraume entwickelte. Aus dem Sauerstoffgehalt der beiden Gase wurde die jeweilige Stromausbeute berechnet. Da in

1) Zeitschr. f. Elektrochemie **4**, 538.

neutraler und alkalischer Lösung keine Reduktion stattfindet, wenn der Versuch bei niederer Temperatur ausgeführt wird, also der Wasserstoff im Zellengas und Knallgas in gleichen Mengen auftritt, können diese Versuche auch ohne Knallgasvoltameter ausgeführt werden. In diesem Falle kann aus der Analyse des Zellengases allein die Stromausbeute berechnet werden, indem das halbe Volumen des gefundenen Wasserstoffs gleich dem des Sauerstoffs, der im gleichzeitig entwickelten Knallgas vorhanden wäre, gesetzt wird.

Bei Versuchen bei niederer Temperatur war die Zelle in ein grosses Becherglas, das mit zerstampftem Eise angefüllt war, eingehängt. Bei höherer Temperatur wurde die Versuchsanordnung dahin abgeändert, dass die Zelle in ein Becherglas eingehängt wurde, das mit warmem Wasser angefüllt war, dessen Temperatur durch direkte Erwärmung über einem Drahtnetz konstant gehalten wurde. Um das Niveau dieses Wasserbades konstant zu erhalten, wurde eine Art Mariottescher Flasche benutzt. Es tauchte ein mit Wasser gefüllter, oben luftdicht verschlossener Scheidetrichter mit langem Rohre bei geöffnetem Hahn so weit in das erwärmte Wasser, dass die untere, stark schräg geschnittene Oeffnung des Trichters gerade noch abgeschlossen wurde.

Bei höherer Temperatur zeigte sich eine, freilich unerhebliche, Reduktion des Chlorats. Da sie immerhin die Betrachtung des anodischen Vorganges stören konnte, wurde versucht, sie durch möglichst hohe kathodische Stromdichte, also durch Anwendung von Gitterkathoden, auszuschliessen, jedoch ohne Erfolg. Dagegen liess

sich jegliche Reduktion vermeiden, wenn dem Elektrolyten auf 100 ccm seines Volumens 0,2 g Kaliumchromat zugesetzt wurde.

b) Einrichtung des Elektrolysierapparates für saure Lösungen.

Noch unliebsamer macht sich die Reduktion in saurer Lösung bemerkbar. Hierüber liegen schon eingehende Versuche von Voege[1]) vor, bei denen er unter anderem auch fand, dass die Reduktion an Zink grösser als an Kadmium, an diesem wiederum grösser als an Platin ist, eine mit den an den ersteren Elektroden auftretenden Ueberspannungen des Wasserstoffs unzweifelhaft zusammenhängende Tatsache. Als deshalb der Einfluss der Azidität auf die Perchloratbildung durch Elektrolyse freier Chlorsäure untersucht wurde, konnte dies nur unter Anwendung eines Diaphragmas geschehen. Als Anodenraum diente dann eine Pukallsche Tonzelle von 8 cm Höhe und 4 cm Durchmesser. Sie war oben mittelst eines Gummistopfens, durch welchen die in Glas eingeschmolzenen Zuleitungsdrähte für die beiden Anoden, ein Thermometer und Gasableitungsrohr geführt waren, luftdicht abgeschlossen und stand in dem als Kathodenraum dienenden Becherglase von 9 cm Höhe und 7 cm Durchmesser. Als Anode dienten zwei, einen Zylindermantel bildende, halbzylindrisch aufgerollte Platinbleche von je 3×4 qcm einseitiger Oberfläche, also zusammen von einer wirksamen Oberfläche von 24 qcm. Die Kathode bestand aus einem um die Tonzelle zylindrisch gelegten platinierten Platinblech von der einseitigen Ober-

1) The Journal of phys. Chemistry **3**, 577.

fläche von $6 \times 12{,}5$ qcm. Als Kathodenflüssigkeit diente eine Lösung von Natriumchlorat, deren Konzentration der im Anodenraum befindlichen Chlorsäure äquivalent war. Die ganze Zelle steckte wiederum in zerstampftem Eise. Es wurde nur das Anodengas aufgefangen, das, aus reinem Sauerstoff bestehend, seiner Menge nach mit dem gleichzeitig entwickelten Knallgas verglichen, die Stromausbeute ergab. Dabei war darauf zu achten, ob sich während der Elektrolyse das Volumen der Anodenflüssigkeit durch die elektrische Endosmose nicht geändert hatte. Letztere bewirkt zuweilen einen Verlust von einigen Kubikcentimetern, meist zu Anfang des Prozesses, so dass unliebsame Irrtümer in der Ausbeutebestimmung dadurch verursacht werden können, dass wir zu wenig Anodengas in Rechnung bringen. Diese Fehlerquelle wurde durch die Wahl eines möglichst hohen Niveaus der Kathodenflüssigkeit zu heben gesucht.

c) Die benutzten Elektrolyten.

Zu den Versuchen in neutraler und alkalischer Lösung wurde durchweg reinstes, chloridfreies Natriumchlorat verwendet. Kaliumchlorat erlaubt zu wenig konzentrierte Lösungen, und zweitens stört das ausfallende Kaliumperchlorat die Betrachtung der Spannungsverhältnisse im Verlaufe der Elektrolyse. Die Versuche in alkalischer Lösung wurden in reinster Natronlauge, aus metallischem Natrium hergestellt, durchgeführt. Die Chlorsäure wurde jeweilig erhalten durch Umsetzung einer verdünnten Lösung einer abgewogenen Menge Baryumchlorat mit der berechneten Menge Schwefelsäure und Eindampfen des Filtrats auf dem

Wasserbade unter Vakuum bei 40°, bis die Lösung ungefähr 2,5 n. war.

d) Analyse des Elektrolyten.

Wurde die Gesamtstromausbeute in Bezug auf das gebildete Perchlorat ermittelt, so war in den Stromkreis ein Kupfervoltameter mit Oettelscher Füllung eingeschaltet.

Da es leider keine direkte genaue und einfache Bestimmungsmethode von Perchlorat giebt, musste man sich mit der Bestimmung des verschwundenen Chlorates begnügen. Zu diesem Zwecke wurde vor und nach der Elektrolyse je 1 ccm des Elektrolyten mit 50 ccm einer verdünnten schwefelsauren Ferrosulfatlösung von bekanntem Permanganatverbrauch in einem Erlenmeyerkolben auf dem Wasserbade kurze Zeit erwärmt. Der Kolben war luftdicht mit einem einfach durchbohrten Gummistopfen abgeschlossen, durch dessen Oeffnung eine zweimal gebogene Glasröhre führte, deren anderes Ende in eine gesättigte reine Bikarbonatlösung tauchte. Beim Abkühlen der Lösung im Erlenmeyerkolben musste durch den dadurch entstehenden Minderdruck Bikarbonatlösung hineinströmen; die sich sofort entwickelnde Kohlensäure wirkte dann einem weiteren Eintropfen der Bikarbonatlösung entgegen und schützte das Ferrosulfat vor der Berührung mit Luft. Nach dem Erkalten wurde das noch vorhandene Ferrosulfat mit 0,1 n. Permanganatlösung zurücktitriert. Die Differenz zwischen dem vor und nach der Elektrolyse gefundenen aktiven Sauerstoff giebt das verschwundene Chlorat an. Wäre die Stromausbeute theoretisch, so müsste nach der Gleichung:

$$\underset{3\text{ Aequivalente}}{HClO_3} + \underset{1\text{ Aequivalent}}{O} = HClO_4$$

von der Sauerstoffmenge, die dem im Kupfervoltameter abgeschiedenen Kupfer äquivalent ist, das Dreifache im Elektrolyten verschwunden sein. Also berechnet sich die Gesamtstromausbeute wie folgt:

$$\frac{100 \cdot \text{verschwundene Sauerstoffmenge}}{3 \cdot \text{die dem Kupfer äquivalente Sauerstoffmenge}} = \%\text{ Ausbeute.}$$

Diese Methode hat den grossen Nachteil, dass der mechanische Verlust an Chlorsäure, der besonders beim Arbeiten mit Diaphragma nicht zu vermeiden ist, auch auf Rechnung von gebildeter Ueberchlorsäure gesetzt wird, so dass unter Umständen die Titration beträchtlich grössere Werte liefert als die Gasanalyse. Letztere wurde deshalb bevorzugt und bei vielen Versuchen, wo es sich um kleine Differenzen in den Ausbeuten und kleine Werte der Ausbeute handelte, als allein massgebend betrachtet.

In den Versuchstabellen wurde für jede Stromausbeute derjenige Zeitpunkt angegeben, bei dem mit dem Auffangen des Zellengases, dessen Analyse die betreffende Ausbeute ergeben sollte, begonnen worden war.

2. Der Verlauf der elektrolytischen Perchloratbildung unter wechselnden Versuchsbedingungen.

a) Der allgemeine Verlauf der Perchloratbildung in neutraler Lösung.

Die ersten Versuche hatten den Zweck, festzustellen, wie der schon durch die früheren Arbeiten ermittelte allgemeine Verlauf der Perchloratbildung bei dem von mir benutzten Apparat in Erscheinung trat. Es sollten Ver-

gleichswerte für die auf saure und alkalische Lösungen bezüglichen Versuche gefunden werden.

Versuch 1.

Elektrolyt: 120 ccm einer 4,2 prozentigen $NaClO_3$-Lösung.

Stromstärke: 2 Amp., also D_A: 0,083 Amp/qcm.

Temperatur: 15°. Anode: glatt.

Versuchsdauer Min.	Perchloratbildung %
5	84
20	88
40	83
60	72
95	30

Die Oxydationszeit bei theoretischer Stromausbeute berechnet sich zu 75 Minuten.

Versuch 2.

Elektrolyt: 120 ccm einer 25 prozentigen $NaClO_3$-Lösung.

Stromstärke: 2 Amp., also D_A: 0,083 Amp/qcm.

Temperatur: 7°. Anode: glatt.

Versuchsdauer Min.	Perchloratbildung %	Spannung Volt
0	—	4,2
5	96,0	4,4
15	96,6	4,4
45	96,6	4,4
65	97,0	4,4
85	97,0	4,4
120	97,0	4,4

Versuch 3.

Elektrolyt: 120 ccm einer 66 prozentigen $NaClO_3$-Lösung.

Stromstärke: 2 Amp., also D_A: 0,083 Amp/qcm.

Temperatur: 9°. Anode: glatt.

Versuchsdauer Min.	Perchloratbildung %
5	96,4
20	99,5
35	99,9
180	99,9
210	99,8
300	99,1

Versuch 4.

Elektrolyt: 120 ccm einer 25 prozentigen $NaClO_3$-Lösung.
Stromstärke: 0,5 Amp., also D_A: 0,0207 Amp/qcm.
Temperatur: 11°. Anode: glatt.

Versuchsdauer Min.	Perchloratbildung %	Spannung Volt
0	—	3,41
10	87,9	3,55
25	90,5	3,61
45	90,9	3,61
75	92,5	3,61
95	92,6	3,61

Versuch 5.

Elektrolyt: 120 ccm einer 25 prozentigen $NaClO_3$-Lösung.
Stromstärke: 0,8 Amp., also D_A: 0,033 Amp/qcm.
Temperatur: 6°. Anode: glatt.

Versuchsdauer Min.	Perchloratbildung %	Spannung Volt
0	—	3,7
5	92,0	3,8
15	93,1	3,9
30	94,6	3,9
45	94,6	3,9

Versuch 6.

Elektrolyt: 120 ccm einer 25 prozentigen $NaClO_3$-Lösung.

Stromstärke: 1 Amp., also D_A: 0,0415 Amp/qcm. Temperatur: 10°. Anode: glatt.

Versuchsdauer Min.	Perchloratbildung %	Spannung Volt
0	—	3,82
15	94,2	3,94
30	95,4	3,96
45	95,9	3,96
60	95,8	3,96
85	96,0	3,96
100	95,9	3,96

Die Versuche 1 bis 3 bestätigen die bekannte Tatsache, dass bei hinreichend hoher Stromdichte die Konzentration der Chloratlösung auf sehr niedrige Werte sinken muss, ehe die Stromausbeute geringe Beträge annimmt, und dass diese in stärkerer Chloratlösung dem theoretischen Werte sehr nahe kommt. Versuch 2, 4, 5 und 6 zeigen den freilich nicht sehr beträchtlichen Einfluss der Stromdichte auf die Perchloratausbeute.

Neben Perchlorat entsteht an der Anode in kleiner Menge freier Sauerstoff; derselbe ist stets, wie auch die früheren Beobachter fanden, ozonhaltig, und zwar um so stärker, je länger man die Elektrolyse fortsetzt. Da Perchloratlösungen bei der Elektrolyse an glattem Platin stets ozonisierten Sauerstoff geben, kann man vielleicht schliessen, dass lediglich die Teilnahme des anodisch entstandenen Perchlorats an der Elektrolyse den Ozongehalt des Anodengases veranlasst. Auf diese Erscheinungen wird in einem späteren Abschnitte noch zurückzukommen sein.

Eine weitere Tatsache, welche auch die Ergebnisse der früheren Untersuchungen nur bestätigt, erhellt aus den Versuchen 2, 4, 5 und 6, nämlich die, dass stets im Anfange der Elektrolyse die Stromausbeute um einige Prozente niedriger ist als im späteren Verlauf. Man sieht aber auch, dass stets mit dem Anstieg der Ausbeute parallel ein Anstieg der Badspannung geht; ist diese konstant geworden, so ist auch die Stromausbeute auf einem konstanten Höchstwerte für die gewählten Versuchsbedingungen angelangt.

Man weiss, worauf Foerster und Müller kürzlich wieder hingewiesen haben, dass bei konstanter Stromstärke das Potential an einer sauerstoffentwickelnden glatten Platinanode zu Beginn der Elektrolyse erheblich ansteigt, um nach einiger Zeit konstant zu werden auf einem Werte, welcher erheblich über dem zur Sauerstoffentwicklung mindestens erforderlichen Potential liegt. Die Anordnung obiger Versuche erlaubt, wie schon erwähnt, mit Rücksicht auf die benutzten platinierten Kathoden aus dem Gang der Klemmenspannung auf denjenigen des Anodenpotentials zu schliessen, zumal die Leitfähigkeit von Chlorat und Perchlorat sich nur sehr wenig voneinander unterscheiden. Man kann also auch sagen, dass die Perchloratausbeute bei obigen Versuchen mit dem Anodenpotential parallel verläuft.

Besonders deutlich tritt diese Beziehung hervor, wenn man im Verlaufe der Elektrolyse vorübergehend den Strom unterbricht. An glatter Anode sinkt dann, wie Foerster und Müller gezeigt haben, das Anodenpotential etwa auf denselben Wert herab, den es zu Beginn

der Elektrolyse hatte, und braucht etwa ähnliche Zeit wie vorher, um seinen höchsten Wert wieder zu erreichen. Den Einfluss der Stromunterbrechung zeigt

Versuch 7.

Elektrolyt: 120 ccm einer 25 prozentigen $NaClO_3$-Lösung.

Stromstärke: 1 Amp., also D_A: 0,0415 Amp/qcm.

Temperatur: 9 bis 10°. Anode: glatt.

Versuchsdauer Std.	Min.	Perchloratbildung %	Spannung Volt
—	15	94,2	3,86
4	—	96,0	3,96
Nach vorhergehender Unterbrechung des Stroms auf 5 Min.			
4	10	90,3	3,85
4	15	92,0	3,92
6	—	95,7	3,96

Man wird aus diesen Versuchen schliessen, dass ein hohes Anodenpotential die Perchloratbildung begünstigt. Aber es bleibt die Frage offen, welches der anodische Vorgang ist, der durch den Potentialanstieg begünstigt wird.

Winteler erklärt den anfänglichen Anstieg der Perchloratausbeute so, dass er annimmt, es müsse zur Perchloratbildung die Umgebung der Anode sauer sein, und es brauche Zeit, bis diese sich mit freier Säure umgeben habe. Er giebt an, freilich ohne genauere Mitteilung der einzelnen Versuchsergebnisse, dass er durch Zusatz von 2 % Ueberchlorsäure zum Elektrolyten von Anfang an dieselbe hohe Ausbeute, wie sie sich sonst erst später herausstellt, erhalten habe. Zur Prüfung dieser theoretisch sehr wichtigen

Tatsache wurden im folgenden Versuche in saurer Lösung vorgenommen.

b) Einfluss der Azidität auf die Perchloratbildung.

Wie oben angegeben, musste die Elektrolyse der Chlorsäure unter Benutzung eines Diaphragmas ausgeführt werden. Zum besseren Vergleich des Verhaltens in saurer und neutraler Lösung wurden im folgenden Versuche in neutraler Lösung auch mit Diaphragma ausgeführt. Wie man sieht, unterscheiden sich hier die Ergebnisse von denen der Versuche ohne Diaphragma nicht.

Versuch 8
(zu vergl. mit Versuch 5).

Anodenflüssigkeit: 50 ccm einer 2,4 n. $HClO_3$-Lösung.
Kathodenflüssigkeit: 180 ccm einer 2,4 n. $NaClO_3$-Lösung.
Stromstärke: 0,8 Amp., also D_A: 0,033 Amp/qcm.
Temperatur: 6°. Anode: glatt.

Versuchsdauer Min.	Ueberchlorsäure-bildung %	Spannung Volt
0	—	3,6
5	94	3,8
15	97	3,8
30	97	3,8
45	97	3,8

Versuch 9
(zu vergl. mit Versuch 2).

Anodenflüssigkeit: 50 ccm einer 2,4 n. $HClO_3$-Lösung.
Kathodenflüssigkeit: 180 ccm einer 2,4 n. $NaClO_3$-Lösung.

Stromstärke: 2 Amp., also D_A: 0,083 Amp/qcm.
Temperatur: 10°. Anode: glatt.

Versuchsdauer Min.	Ueberchlorsäure-bildung %	Spannung Volt
0	—	4,2
2	95,8	4,25
5	97,2	4,3
10	97,6	4,3
15	97,9	4,3
20	98,0	4,3
25	98,0	4,3
30	98,0	4,3

Nach der Analyse der Lösungen und den Angaben des Kupfervoltameters wurde die Stromausbeute zu 93,8 % gefunden.

Versuch 10

(zu vergl. mit Versuch 2 u. 9).

Anodenflüssigkeit: 50 ccm einer 2,4 n. $NaClO_3$-Lösung.
Kathodenflüssigkeit: 180 ccm einer 2,4 n. $NaClO_3$-Lösung.
Stromstärke: 2 Amp., also D_A: 0,083 Amp/qcm.
Temperatur: 10°. Anode: glatt.

Versuchsdauer Min.	Perchloratbildung %	Spannung Volt
0	—	4,2
2	92,0	4,3
5	95,2	4,4
10	96,0	4,4
15	96,4	4,4
20	96,4	4,4
25	97,0	4,4
30	97,0	4,4

Nach der Analyse der Lösungen und den Angaben des Kupfervoltameters wurde die Stromausbeute zu 93,7 % gefunden.

Diese Versuche zeigen, dass, ebenso wie in saurer Lösung an der Anode der anfängliche Spannungsanstieg nicht ausbleibt, so auch hier gleichzeitig eine Erhöhung der Stromausbeute im Beginne der Versuche stets wieder hervortritt. Wenn die Stromdichte niedrig ist, ergiebt die Elektrolyse von Chlorsäure eine noch etwas höhere schliessliche Ausbeute als die einer äquivalenten Chloratlösung, während bei hoher Stromdichte es für die Ausbeute fast belanglos ist, ob man mit reiner Chlorsäure oder Chloratlösung, mit oder ohne Diaphragma, arbeitet.

Wenn somit diese Versuche zeigen, dass unter Umständen eine gewisse Säurekonzentration an der Anode der Perchloratbildung ein wenig förderlich ist, und in diesem Sinne die betreffende Angabe Wintelers bestätigen, so führten sie zu der Frage, welchen Einfluss ein Alkaligehalt des Elektrolyten auf die Perchloratbildung ausüben könne.

c) Einfluss der Alkalität auf die Perchloratbildung.

Bei den folgenden Versuchen wurde ausser auf die Stromausbeute auch mit grosser Sorgfalt auf die Klemmenspannung geachtet. Sie wurde stets an einem Präzisionsvoltmeter von Siemens & Halske abgelesen. Wiederum war ein schneller anfänglicher Anstieg derselben zu beobachten. Die Ausbeutebestimmungen wurden vorgenommen, wenn der konstante Höchstwert der Spannung erreicht war.

Nachdem Vorversuche ergeben hatten, dass die Perchloratbildung schon gegen kleine Alkalikonzentrationen des Elektrolyten sehr empfindlich ist, wurde bei den folgenden Versuchen der

Alkaligehalt der Lösung nur ganz allmählich vermehrt. Zwei Versuchsreihen wurden ausgeführt, die eine (Versuch 11 bis 18) mit der Stromstärke von 2 Amp., d. h. der Stromdichte von 0,083 Amp/qcm, die andere (Versuch 19 bis 22) mit der halben Stromdichte. Die Anode war ein glattes, vor jedem Versuche ausgeglühtes Platinblech. Das Volumen des Elektrolyten betrug jedesmal 120 ccm.

Da aus der Klemmenspannung nach Möglichkeit Schlüsse auf das Anodenpotential gezogen werden sollten, musste die durch Alkalizusatz bewirkte Veränderung der Leitfähigkeit des Elektrolyten möglichst eingeschränkt werden. Deshalb wurde die Herstellung der alkalischen Chloratlösung derart vorgenommen, dass eine bestimmte, sich nach der jeweils gewünschten Alkalität richtende, meist nur geringe Anzahl Kubikcentimeter 2,4 n. Natronlauge mit 2,4 n. Natriumchloratlösung auf 120 ccm verdünnt wurden, so dass das Alkali nicht zum Chlorat hinzukam, sondern an seine Stelle in der Lösung trat. Ein solches Verfahren, welches namentlich bei kleinen Alkaligehalten nur wenig sich vermindernde Chloratkonzentrationen im Elektrolyten ergab, erschien als zulässig, da die Chloratkonzentration selbst sich als von sehr geringem Einfluss auf die Perchloratbildung erwiesen hatte.

Die Bestimmung der Leitfähigkeit derartig hergestellter Lösungen ergab natürlich immer noch eine nicht unbeträchtliche Abnahme des Widerstandes der Lösung, je mehr darin Chlorat durch Alkali ersetzt wurde. Ueber die Grösse der fraglichen Widerstandsveränderungen bei 0^0 geben einige Bestimmungen Aufschluss, bei denen die Widerstände in einem etwa 2 cm weiten

U-Rohr zwischen den 16 cm voneinander entfernten ebenen, den Rohrquerschnitt nahezu ausfüllenden, platinierten Elektroden nach Kohlrauschs Verfahren bestimmt wurden.

Der Widerstand einer

Lösung, durch Chlorat 2,4 n., neutral, betrug . . . . . 142,5 Ohm,

Lösung, durch Chlorat 2,16 n., und 0,24 n. alkalisch . . . 123,6 „

Lösung, durch Chlorat 1,98 n., und 0,42 n. alkalisch . . . 112,9 „

Der Widerstand der Zelle, die zur Elektrolyse benutzt wurde, betrug, wenn alle Elektroden platiniert waren, für die neutrale Chloratlösung 0,57 Ohm; also berechnete sich der Widerstand der beiden alkalischen Lösungen in der Elektrolysierzelle zu 0,494 Ohm für die 0,24 n.-alkalische und zu 0,432 Ohm für die 0,42 n.-alkalische Chloratlösung.

Setzen wir nun den Fall, dass das Anodenpotential in neutraler und alkalischer Lösung stets dasselbe sei, und dass die Klemmenspannung in alkalischer Lösung von derjenigen in neutraler einzig nur insoweit abweiche, als dies der durch die Alkalität verminderte Widerstand des Elektrolyten bedingt, so können wir mit Hilfe der für das Elektrolysiergefäss geltenden Widerstandswerte von der Klemmenspannung in neutraler Lösung auf diejenige schliessen, die bei der gleichen Stromstärke in den Lösungen von der oben angegebenen Alkalität, im Falle obige Voraussetzung zu Recht besteht, herrschen muss. Diese Berechnung geschieht mit Hilfe des Ohmschen Gesetzes: $E = IW$. Setzen wir in dieser Gleichung die Werte der Stromstärken, für welche die Spannung berechnet werden soll,

also in unserem Falle 1 Amp. und 2 Amp., sowie die für die Elektrolysierzelle geltenden Widerstandswerte 0,57 Ohm, 0,494 Ohm und 0,432 Ohm ein, so erhalten wir jeweils die zur Widerstandsüberwindung erforderliche Spannung. So ergiebt sich, dass für je 1 Amp., um welches die Stromdichte erhöht wird, in neutraler, 2,4 n. Chloratlösung ein Anstieg der Klemmenspannung von etwa 0,57 Volt zu erwarten ist. Inwieweit diese Rechnung mit den beobachteten Tatsachen übereinstimmt, ist aus den früheren Versuchen ersichtlich, wo bei 1 Amp. Stromstärke eine Klemmenspannung von 3,95 Volt, bei 2 Amp. eine solche von 4,43 Volt, also eine Differenz von 0,48 Volt beobachtet wurde.

Ferner ergiebt sich, dass die fortschreitende Alkalität des Elektrolyten folgende Verminderungen der Klemmenspannung zur Folge haben muss:

	bei 1 Amp. Volt	bei 2 Amp. Volt
Der Uebergang von neutral zu 0,24 n.-alkalisch . .	0,076	0,152
Der Uebergang von 0,24 n.-alkalisch zu 0,42 n.-alkalisch	0,062	0,124

I. Versuchsreihe.

Stromstärke: 2 Amp., also D_A: 0,083 Amp/qcm.

Versuch 11.

Alkalität: 0,160 n. Temperatur: 6°.

Versuchsdauer Min.	Perchloratbildung %	Spannung Volt
5	90,7	4,45
10	91,6	4,45
25	91,7	4,45
40	91,6	4,45

Versuch 12.

Alkalität: 0,210 n. Temperatur: 7°.

Versuchsdauer Min.	Perchloratbildung %	Spannung Volt
5	65,3	4,42
30	66,0	4,42
45	67,0	4,42

Versuch 13.

Alkalität: 0,222 n. Temperatur: 5°.

Versuchsdauer Min.	Perchloratbildung %	Spannung Volt
10	46,4	4,45
20	45,8	4,45
30	46,4	4,45
40	46,0	4,45

Versuch 14.

Alkalität: 0,230 n. Temperatur: 5°.

Versuchsdauer Min.	Perchloratbildung %	Spannung Volt
15	28,0	4,45
25	29,1	4,45
35	28,6	4,45
50	29,0	4,45

Versuch 15.

Alkalität: 0,242 n. Temperatur: 7°.

Versuchsdauer Min.	Perchloratbildung %	Spannung Volt
10	16,0	4,42
20	17,0	4,42
30	16,2	4,42
40	16,0	4,42

Versuch 16.

Alkalität: 0,42 n. Temperatur: 7°.

Versuchsdauer Min.	Perchloratbildung %	Spannung Volt
20	5,3	4,3
40	5,3	4,3

Versuch 17.

Alkalität: 0,792 n. Temperatur: 6°.

Versuchsdauer Min.	Perchloratbildung %	Spannung Volt
10	1,7	4,1
35	2,0	4,1
50	2,0	4,1
60	1,7	4,1

Versuch 18.

Alkalität: 1,20 n. Temperatur: 7°.

Versuchsdauer Min.	Perchloratbildung %	Spannung Volt
10	0	3,95
20	0	3,95
30	0	3,95
40	0	3,95

II. Versuchsreihe.

Stromstärke: 1 Amp., also D_A: 0,0415 Amp/qcm.

Versuch 19.

Alkalität: 0,19 n. Temperatur: 5°.

Versuchsdauer Min.	Perchloratbildung %	Spannung Volt
10	44,3	3,95
20	45,0	3,95
30	44,4	3,95

Versuch 20.

Alkalität: 0,242 n. Temperatur: 5°.

Versuchsdauer Min.	Perchloratbildung %	Spannung Volt
10	5,5	3,94
20	5,8	3,94
30	5,9	3,94

Versuch 21.

Alkalität: 0,42 n. Temperatur: 5°.

Versuchsdauer Min.	Perchloratbildung %	Spannung Volt
10	2,7	3,83
20	3,3	3,83
30	3,2	3,83

Versuch 22.

Alkalität: 0,55 n. Temperatur: 6°.

Versuchsdauer Min.	Perchloratbildung %	Spannung Volt
10	1,7	3,77
20	1,7	3,77
30	1,7	3,77

Die in diesen Versuchen gemachten Beobachtungen sind mit den in neutraler Lösung gemachten in folgender Uebersicht zusammengestellt:

Stromstärke Amp.	Temperatur °	Alkalität n.	Ausbeute %	Spannung Volt
2	6	0-neutral	98	4,43
2	6	0,160	91	4,45
2	7	0,210	66	4,42
2	5	0,222	46	4,45
2	5	0,230	29	4,45
2	7	0,242	16	4,42

Stromstärke Amp.	Temperatur °	Alkalität n.	Ausbeute %	Spannung Volt
2	7	0,42	5	4,3
2	6	0,792	2	4,1
2	7	1,20	0	3,95
1	5	0-neutral	96	3,96
1	5	0,190	44	3,95
1	5	0,242	6	3,94
1	5	0,42	3	3,83
1	6	0,55	1,7	3,77

Die nebenstehende Kurve (Fig. 1) zeigt für jede der beiden Versuchsreihen die Abhängigkeit von Ausbeute und Klemmenspannung vom fortschreitenden Alkaligehalt des Elektrolyten.

Es ist nun in hohem Grade beachtenswert, dass die Klemmenspannung bei gleicher Stromdichte nur ganz geringfügige, scheinbar nur den Temperaturschwankungen parallele Aenderungen aufweist, während gleichzeitig durch Steigerung der Alkalität von 0 auf 0,24 n. die Perchloratausbeute von 98 % auf 16 % herabgeht. Erst bei weiterer Steigerung des Alkaligehaltes der Lösung sinkt die Klemmenspannung allmählich, während die Perchloratbildung auf Null herabgeht. Bei dem Alkaligehalt, bis zu welchem bei höherer Stromdichte die Spannung konstant blieb, war sie auch bei niederer Stromdichte sehr wenig verändert, und doch ging hier die Perchloratausbeute bis auf 6 % herab.

Oben wurden die Beträge berechnet, um welche infolge der Veränderung der Leitfähigkeit des Elektrolyten die Klemmenspannung bei fortschreitender Alkalität der Elektrolyte abnehmen musste. Die Versuche lehrten aber, dass bis zur Alkalität von 0,24 n. eine merkliche

Aenderung der Klemmenspannung nicht eintritt. Da an irgend eine erhebliche Erhöhung des Kathodenpotentials durch die Alkalität nicht zu denken ist, würde die Konstanz der Spannung

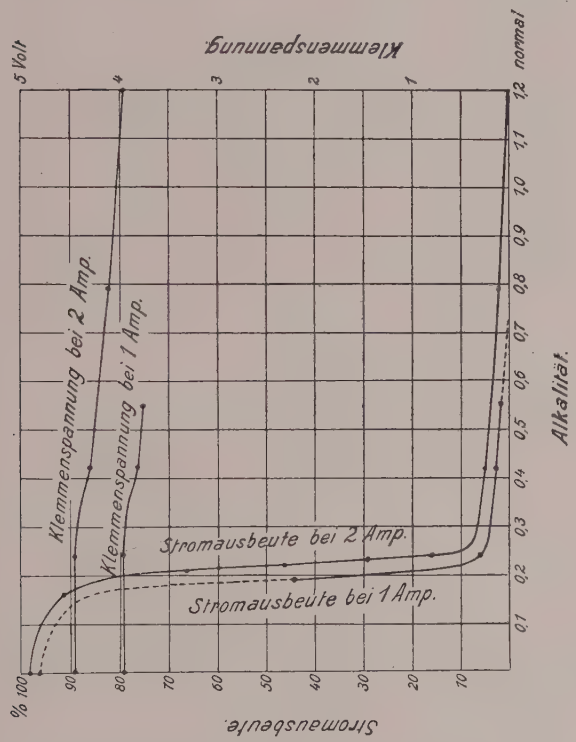


Fig. 1.

zu dem Schlusse führen, dass das Anodenpotential um etwa die Beträge steigt, um welche der dem Produkte *IW* entsprechende Spannungsbetrag abnimmt. Erst wenn die Alkalität auf 0,42 n. steigt, sinkt die Klemmenspannung, aber

um viel weniger, als nach der Leitfähigkeitsänderung zu erwarten wäre; es läge also auch hier noch ein Anstieg des Anodenpotentials vor.

Eine Deutung dieses eigenartigen Verhaltens wäre vielleicht darin zu suchen, dass im Anodenpotential an gasentwickelnder glatter Anode aller Wahrscheinlichkeit nach auch ein auf Ueberwindung eines Uebergangswiderstandes an der Anode entfallender Spannungsbetrag enthalten ist. Dieser musste dann durch eine kleine Alkalität schon erhöht werden. Dass eine solche Erhöhung möglich ist, wird vielleicht angedeutet durch Versuche von Foerster und Müller[1]), durch welche es sich ergab, dass der Spannungsunterschied an glatter und platinierter Anode in Natronlauge viel grösser ist als in Schwefelsäure.

Jedenfalls sind wir nicht genötigt, die Erklärung des ungünstigen Einflusses der Alkalität auf die Perchloratbildung in niedrigerem Anodenpotential, als in neutraler Lösung herrscht, zu suchen, sondern als Ergebnis dieser Versuche kann man aussprechen, dass trotz eines hohen, scheinbar kaum sich verändernden Anodenpotentials sehr verschiedene Perchloratausbeuten möglich sind, wenn sich den ClO_3-Anionen in der Lösung immer grössere Mengen von OH-Ionen zugesellen.

d) Einfluss der Temperatur auf die Perchloratbildung.

Im Zusammenhange mit der eben gefundenen ungünstigen Wirkung der Hydroxylionen auf die Perchloratbildung steht wohl auch der un-

---

1) Zeitschr. f. Elektrochemie **8**, 533.

günstige Einfluss der Temperatur. Wie Winteler schon fand, nimmt bei gleicher Stromdichte die Stromausbeute mit Temperaturerhöhung ab. Folgende Versuche bestätigen dies vollkommen.

Versuch 23.

Elektrolyt: 120 ccm einer 25prozentigen $NaClO_3$- + 0,2prozentigen K_2CrO_4-Lösung.
Stromstärke: 1 Amp., also D_A: 0,0415 Amp/qcm.
Temperatur: 80°. Anode: glatt.

Versuchsdauer Min.	Perchloratbildung %	Spannung Volt
15	0	3,03
30	0	3,03
45	0	3,03
60	0	3,03

Versuch 24.

Elektrolyt: derselbe wie in Versuch 23.
Stromstärke: 2 Amp., also D_A: 0,083 Amp/qcm.
Temperatur: 80°. Anode: glatt.

Versuchsdauer Min.	Perchloratbildung %	Spannung Volt
15	0	3,5
30	0	3,5
45	0	3,5
60	0	3,5

Versuch 25.

Elektrolyt: derselbe wie in Versuch 23.
Stromstärke: 3 Amp., also D_A: 0,125 Amp/qcm.
Temperatur: 80°. Anode: glatt.

Versuchsdauer Min.	Perchloratbildung %	Spannung Volt
15	1,6	3,65
30	1,5	3,65
45	1,6	3,65
60	1,4	3,65

Versuch 26.

Elektrolyt: derselbe wie in Versuch 23.
Stromstärke: 4 Amp., also D_A: 0,166 Amp/qcm.
Temperatur: 80°. Anode: glatt.

Versuchsdauer Min.	Perchloratbildung %	Spannung Volt
15	13,5	3,95
30	14,5	3,95
45	14,8	3,95
60	14,6	3,95

Versuch 27.

Elektrolyt: derselbe wie in Versuch 23.
Stromstärke: 5 Amp., also D_A: 0,208 Amp/qcm.
Temperatur: 80°. Anode: glatt.

Versuchsdauer Min.	Perchloratbildung %	Spannung Volt
15	41,0	4,4
30	42,5	4,4
45	42,3	4,4
60	40,7	4,4
75	40,0	4,4

Versuch 28.

Elektrolyt: 120 ccm einer 25prozentigen $NaClO_3$- + 0,2prozent. K_2CrO_4- + 0,150 n. $NaOH$-Lösung.
Stromstärke: 5 Amp., also D_A: 0,208 Amp/qcm.
Temperatur: 80°. Anod: glatt.

Versuchsdauer Min.	Perchloratbildung %	Spannung Volt
15	5,0	3,81
30	5,4	3,81
45	5,3	3,81
60	5,0	3,81

Diese Versuchsreihe zeigt, wie dieselbe Stromdichte, welche bei tiefer Temperatur 96 bis 98 %

Ausbeute ergiebt, bei 80° keine Perchloratbildung mehr bewirkt, und wie letztere nur durch starke Steigerung der Stromdichte wieder in Gang gebracht werden kann.

Wie Versuch 28 zeigt, wirkt die Alkalität bei hoher Temperatur relativ viel stärker als bei niederer. Bei einer Stromdichte von 0,083 Amp/qcm betrug die Ausbeute bei niederer Temperatur in neutraler Lösung 98 %, in 0,160 n. alkalischer Lösung noch 90 %. Machen wir aber eine Lösung, die neutral bei 80° eine Ausbeute von etwa 40 % ergiebt, nur 0,150 n. alkalisch, so sinkt letztere auf 5 % herab.

Die Erhöhung der Temperatur wirkt also in derselben Richtung wie die Vermehrung der Alkalität. Beide Einflüsse können durch hohe Stromdichte abgeschwächt werden.

e) Einfluss der Platinierung der Anode auf die Perchloratbildung.

Bei allen Versuchen an glatter Platinanode, die vor der Elektrolyse ausgeglüht worden waren, haben wir nach Stromschluss bei konstant gehaltener Stromstärke ein so schnelles Steigen der Klemmenspannung, also des Anodenpotentials, beobachten können, dass es nicht möglich war, dabei mit der Verfolgung des anodischen Vorganges mittelst der Gasanalyse Schritt zu halten und genauer den Einfluss der Spannungssteigerung auf die Perchloratausbeute festzustellen.

An platinierter Anode aber erfolgt, z. B. bei der Elektrolyse von Schwefelsäure oder Natronlauge, der Spannungsanstieg sehr viel langsamer als an glatter. Anderseits wusste man bereits,

dass Platinierung der Anode die Ausbeute an Perchlorat erheblich verminderte. Es erschien möglich, an platinierter Anode die Aenderungen der Perchloratbildung mit dem Anodenpotential genauer zu verfolgen, vielleicht auch einen Spannungswert zu finden, bei dem die Perchloratbildung erst einsetzt. Deshalb wurden zahlreiche Versuche mit platinierter Anode angestellt, welche aber nicht zum gewünschten Ziele führten. Es trat vielmehr hier bei der Chloratelektrolyse ein verhältnismässig schnelles und nicht sehr bedeutendes Ansteigen der Spannung bis zu einem nach kurzer Zeit schon konstant werdenden Höchstwert ein, und die Stromausbeute an Perchlorat erreichte nur sehr niedrige Beträge, die durch hohe Stromdichte einigermassen gesteigert werden konnten. Die folgenden Versuche zeigen den Sachverhalt.

Versuch 29.

Elektrolyt: 120 ccm einer 25prozentigen $NaClO_3$-Lösung.
Stromstärke: 2 Amp., also D_A: 0,083 Amp/qcm.
Temperatur: 5°. Anode: platiniert.

Versuchsdauer Min.	Perchloratbildung %	Spannung Volt
0	—	3,7
10	2,6	3,8
15	3,0	3,9
25	3,3	3,9
40	3,1	3,9
85	3,4	3,9
120	3,7	3,9
145	3,6	3,9
180	3,3	3,9
240	3,7	3,9

Nach der Analyse der Lösung und den Angaben des Kupfervoltameters wurde die Stromausbeute zu 5,3 % gefunden.

Versuch 30.

Elektrolyt: 120 ccm einer 25prozentigen $NaClO_3$-Lösung.

Stromstärke: 4 Amp., also D_A: 0,166 Amp/qcm. Temperatur: 5°. Anode: platiniert.

Versuchsdauer Min.	Perchloratbildung %	Spannung Volt
0	—	4,7
10	12,3	4,9
20	13,0	5,0
60	13,0	5,0
120	13,6	5,0
180	13,0	5,0

Nach Erhöhung der Stromstärke auf 5 Amp., also D_A: 0,208 Amp/qcm.

Versuchsdauer Min.	Perchloratbildung %	Spannung Volt
5	20	5,6

Versuch 31

(in saurer Lösung mit Diaphragma).

Anodenflüssigkeit: 50 ccm einer 2,4 n. $HClO_3$-Lösung.

Kathodenflüssigkeit: 180 ccm einer 2,4 n. $NaClO_3$-Lösung.

Stromstärke: 2 Amp., also D_A: 0,083 Amp/qcm. Temperatur: 8°. Anode: platiniert.

Versuchsdauer Min.	Perchloratbildung %	Spannung Volt
0	—	3,5
10	2,3	3,6
20	2,2	3,7
30	2,4	3,7
60	2,4	3,7

Nach Analyse der Lösungen und Angaben des Kupfervoltameters wurde die Stromausbeute zu 5,7 % gefunden.

Dieselbe Stromdichte, die an glatter Anode fast theoretische Ausbeute liefert, lässt an platinierter Anode nur eine solche von 2 bis 3 % entstehen, während hier gleichzeitig die Klemmenspannung, also auch das Anodenpotential, bei der Stromdichte 0,083 Amp/qcm um 0,5 Volt oder nach einem anderen Versuche mit der Stromdichte 0,0415 Amp/qcm um 0,7 Volt tiefer liegt, etwa Beträge, um welche auch in anderen Fällen Platinierung der Anode die Klemmenspannung vermindert.

Durch Benutzung eines Voltmeters von guter Dämpfung und hohem Eigenwiderstande konnte unmittelbar bei Stromunterbrechung ungefähr der Spannungsunterschied, welcher in diesem Augenblicke zwischen den Elektroden herrschte, ermittelt werden; er wurde bei obigen Versuchen an platinierten Elektroden stets zu 2,5 Volt gefunden. Nimmt man an, dass die Kathode von normaler Alkalilauge am Schlusse umgeben war, so war ihr Potential + 0,8 Volt gegen die Normal-Wasserstoffelektrode. Dann blieb — 1,7 Volt für die Anode, d. h. ein Wert, welcher nicht sehr weit entfernt ist von dem des aus E. Müllers Messungen[1]) für stärkste, 6 n. Chlorsäurelösung sich ergebenden Potentials von — 1,55 Volt und ebenfalls nicht weit liegt von dem zur Sauerstoffentwicklung aus normaler Säure an Platin eben erforderlichen Potential — 1,68 Volt. Durch Sauerstoffbeladung von platiniertem Platin in Schwefelsäure und Natronlauge aber konnten

1) Zeitschr. f. Elektrochemie **8**, 431.

Foerster und Müller Anodenpotentiale erreichen, welche sofort nach Stromunterbrechung — 1,9 bis — 2,0 Volt betrugen. Es wäre möglich, dass ebenso wie bei der Elektrolyse von Chloridlösungen das Potential des Chlors, bezw. der unterchlorigen Säure auch trotz eintretender Sauerstoffentwicklung das Potential einer platinierten Anode bestimmt und es konstant hält, so auch hier die Chlorsäure die eigenartige Konstanz der Spannung an platinierter Anode hervorruft.

Die vorliegenden Beobachtungen über die Chloratelektrolyse an platinierter Anode lassen den Schluss zu, dass auf die Perchloratbildung die Platinierung denselben Einfluss hat wie Alkalität der Lösung oder Steigerung der Temperatur. Der störende Einfluss dieser drei Faktoren kann durch starke Steigerung der Stromdichte vermindert werden.

3. Theoretische Erörterung der Versuchsergebnisse.

Die Ergebnisse der Versuche über die Chloratelektrolyse in neutraler Lösung, und zwar sowohl an glatter, wie an platinierter Anode, führten zu dem Schlusse, dass ein gewisses Anodenpotential erforderlich wäre, um Perchlorat zu bilden, indem eine hohe Ausbeute an diesem immer mit verhältnismässig hohem Anodenpotential zusammenfiel.

Daraus könnte man schliessen, dass Elektrolytsauerstoff von besonders hohem Potential allein die Fähigkeit besitze, Chlorat mit guter Ausbeute zu Perchlorat zu oxydieren.

Dem widerspricht jedoch die Tatsache, dass in schwach alkalischer Lösung bei nur wenig

wechselndem Alkaligehalt sehr verschiedenartige Ausbeuten an Perchlorat erhalten werden können, ohne dass das Anodenpotential irgend welche Erniedrigungen erleidet. Wäre aber z. B. der geringe Anstieg der Perchloratbildung im ersten Stadium der Elektrolyse wirklich auf das gleichzeitige Anwachsen des Potentials zurückzuführen, so müssten den sehr erheblichen Ausbeuteunterschieden in alkalischer Lösung Potentialschwankungen von einigen Zehntelvolt entsprechen.

Die Deutung der Erscheinungen muss also auf anderem Wege gesucht werden.

Betrachtet man die elektrochemischen Vorgänge an glatter Anode bei der Elektrolyse immer alkalireicherer Chloratlösungen, so ergiebt es sich als wahrscheinlich, dass, je mehr Alkali vorhanden ist, um so weniger ClO_3-Ionen der anodischen Entladung unterliegen. Denn von allen sauerstoffhaltigen Anionen, soweit es bekannt ist, erfordern Hydroxylionen zu ihrer Abscheidung die geringste Arbeit. Nach den Untersuchungen von Nernst und Glaser schreibt man den SO_4-Ionen ein um einige Zehntelvolt höher liegendes Entladungspotential zu, als das der OH-Ionen beträgt. Ganz Aehnliches ergiebt sich für viele andere Anionen [1]), so auch insbesondere für die ClO_3-Ionen aus den von E. Müller ausgeführten Messungen der Zersetzungsspannung von Natriumchlorat [2]).

Damit überhaupt ClO_3-Ionen in reichlicherem Masse entladen werden können, ist eine gewisse Höhe des Potentials jedenfalls erforderlich. Wenn nun neben ClO_3' auch Hydroxyle

1) Bose, Zeitschr. f. Elektrochemie **5**, 169.
2) Zeitschr. f. Elektrochemie **6**, 578.

an die Anode gelangen, doch in solcher geringen Menge, dass diese der zur gleichen Zeit aus der Anode austretenden Strommenge nicht genügen, so werden sie als die leichter entladbaren Anionen entladen werden, ohne dass darum das Potential seine durch die ClO_3-Entladung gegebene Lage merklich zu ändern braucht. Erst wenn so viel Hydroxyle an die Anode gelangen, dass die gleichzeitige Entladung von ClO_3-Ionen stark zurücktritt, könnte eine Verminderung des Anodenpotentials eintreten.

Aus den Versuchen in alkalischer Lösung sieht man, dass in dem Masse, wie neben ClO_3-Entladung auch OH-Entladung eintreten kann, die Perchloratbildung abnimmt. Daraus wird man schliessen, dass die Perchloratbildung wesentlich an ClO_3-Entladung gebunden ist.

Mit dieser Auffassung stehen alle übrigen Beobachtungen über die elektrolytische Perchloratbildung im Einklange.

Auch im Wasser befinden sich ja OH-Ionen, welche doch zunächst neben den ClO_3-Ionen an der Anode entladen werden. Ihre Menge ist aber so klein, dass sie bei einigermassen beträchtlicher Stromdichte auch in verdünnter Chloratlösung stets neben viel ClO_3-Ionen entladen werden. Da ihre Entladung aber Wasserstoffionen im Elektrolyten zurücklässt, so wird sie bald erschwert, und zwar um so schneller, je höher die Stromdichte ist, also auf je kleinerem Raume verhältnismässig viel Wasserstoffionen zunächst zurückbleiben.

Ist also die Stromdichte gross, so wird die Perchloratbildung besonders lebhaft sein, wie

es die Versuche zeigen. Bietet die Anode aber eine so grosse Oberfläche dar, wie es durch Platinierung der Fall sein wird, so werden sehr viel leichter als an glatter Anode Hydroxyle dem Strome sich zur Entladung bieten, und die Ausbeute muss sinken. Dass diesem Abfallen aber wiederum durch hohe Stromdichte vorgebeugt werden kann, versteht sich von selbst.

Ist die Lösung von Anfang an sauer, so werden auch anfangs weniger Hydroxyle als in neutraler Lösung entladen, die Perchloratbildung also besser werden. Da aber eine hohe Stromdichte an der Anode auch in neutraler Lösung in kürzester Zeit eine starke Wasserstoffionenkonzentration erzeugt, wird der Einfluss der Ansäuerung um so weniger hervortreten, je höher die Stromdichte ist, wiederum in Uebereinstimmung mit den Versuchen.

Schliesslich steigt bekanntlich mit der Temperatur die OH-Konzentration des Wassers sehr beträchtlich an. Bei gleicher Stromdichte muss also bei höherer Temperatur weniger ClO_3' entladen werden als in der Kälte, aber durch steigende Stromdichte kann dieser Temperatureinfluss natürlich mehr oder weniger aufgehoben werden.

Eine wichtige Bestätigung der Auffassung, dass ClO_3-Entladung massgebend ist für die Perchloratbildung, liegt in dem Umstande, dass auch andere elektrochemische Vorgänge, welche man auf die Entladung der Anionen starker oder mittelstarker Säuren zurückführt, gleich der elektrolytischen Perchloratbildung schon durch kleine Alkalimengen im Elektrolyten oder durch Platinierung der Anode, so gut wie aufgehoben werden und durch Temperatursteigerung

beeinträchtigt werden. Solche Vorgänge sind die Entstehung überschwefelsaurer Salze, welche man gewöhnlich im Sinne der Gleichung

(13) $2\,NH_4\,SO_4' + 2\oplus = (NH_4)_2\,S_2\,O_8$

verlaufend auffasst, oder die Vorgänge der Aethansynthese nach Kolbe, welche stets mit angesäuerter, stark konzentrierter Kaliumacetatlösung und nur an glatter Platinanode auszuführen ist und gemäss der Gleichung

(14) $2\,CH_3\,COO' + 2\oplus = C_2\,H_6 + 2\,CO_2$

verläuft.

Es wird also durch eine grosse Reihe von Tatsachen sehr wahrscheinlich, dass die elektrolytische Perchloratbildung auf der Entladung von ClO_3' beruht. Es fragt sich nun, wie solcher Entladungsvorgang zur Entstehung von Perchlorat führen kann.

Wenn ClO_3' reichlich entladen werden, und wenn sie sich dabei analog anderen sauerstoffhaltigen Anionen von Säuren verhielten, so würden sie unter Wasserzersetzung an der Anode und unter Entstehung freier Chlorsäure in den Elektrolyten zurückkehren. Diese letztere würde dabei, je schneller sie entsteht, um so mehr an der Anode in hochkonzentrierter Lösung auftreten, in welcher sie, wie in der Einleitung erörtert wurde, nicht beständig ist, sondern unter anfänglicher Bildung von Ueberchlorsäure und chloriger Säure von selbst zerfällt. Es ist daher nur wahrscheinlich, dass sich in grösserer Menge entladende ClO_3', wie schon oben vermutet, alsbald mit Wasser im Sinne der Gleichung

(15) $$2\,ClO_3' + H_2O + 2\oplus = HClO_4 + HClO_2 + O$$

umsetzen. Der Sauerstoff aber entweicht nicht, sondern müsste alsbald die chlorige Säure oxydieren, und zwar könnte er sie nach den

stöchiometrischen Verhältnissen nur zu Chlorsäure zurückverwandeln, wenn die chlorige Säure nicht im Elektrolyten zurückbleiben soll, wo sie wenigstens in saurer Lösung mit ClO_3-Ionen Chlordioxyd entwickelte. Dies geschieht aber auch da nicht, wo die Anodenlösung in einem Diaphragma eingeschlossen ist.

Die Selbstzersetzung der entladenen ClO_3' wird wohl um so lebhafter sein, in je höherer Konzentration sie auftreten. Es ist jedenfalls denkbar, dass, wenn ClO_3' nur in geringem Masse an der anodischen Entladung teilnehmen, sie einfach nur freie Chlorsäure geben, da solche ja in mässiger Konzentration ganz beständig ist. Vielleicht beruht hierauf die Erscheinung, dass der Abfall der Perchloratbildung bei kleinen Aenderungen im Alkaligehalt der Lösung ungeheuer schnell vor sich geht. Auch der zu Beginn der Elektrolyse und nach vorhergehender Stromunterbrechung erfolgende Anstieg der Perchloratbildung beruht wohl darauf, dass zunächst eine Anreicherung der unmittelbar die Anode umgebenden Lösung mit Chlorsäure erfolgen muss, ehe die Lösung für diese nicht mehr aufnahmefähig wird und sofort alle weiter entladenen ClO_3-Ionen in $HClO_4$ und $HClO_2$ verwandelt.

Die eben gegebene Auffassung hat zur Voraussetzung, dass die chlorige Säure elektrolytisch leicht zu Chlorsäure oxydierbar sein müsse. Hierüber war das Experiment zu befragen.

Vorher aber war noch eine andere Möglichkeit zu erörtern. Es wurde schon oben erwähnt, dass, wie bekannt, bei der Chloratelektrolyse Ozon entsteht; hervorzuheben ist noch, dass stets da, wo kein Perchlorat entstand, auch kein Ozon in durch den Geruch wahrnehmbarer Menge auftrat.

Wenngleich die schon oben erörterte Möglichkeit, dass die Ozonbildung nur auf der Perchloratelektrolyse beruhe, sehr wahrscheinlich ist, so war es auch denkbar, dass die Chloratelektrolyse selbst Ozon liefert und alsdann letzteres das Chlorat zu Perchlorat oxydiert. Dieser Vorgang könnte freilich, wie aus den für ihn vielleicht in Betracht kommenden Gleichungen

(16) $6\,ClO_3' + 3\,H_2O + 6\oplus = 6\,HClO_3 + O_3$

(17) $HClO_3 + O_3 = HClO_4 + O_2$

sich ergiebt, höchstens ein Nebenvorgang sein, denn er könnte hiernach nur 33 % Stromausbeute liefern, während in Wirklichkeit sehr viel höhere Stromausbeuten erreicht werden können.

Im Ozon haben wir ja, wie auch sein Potential zeigt (nach Gräfenberg[1]) beträgt es für einen zu etwa 10 % ozonisierten Sauerstoff 1,66 Volt), eines der stärksten Oxydationsmittel, und es wäre denkbar, dass vielleicht hiermit eine Oxydation von Chlorat zu Perchlorat gelänge, wenn sie überhaupt tunlich ist. Dass diese Möglichkeit aber ausgeschlossen ist, werden die diesbezüglichen Versuche lehren, deren Besprechung zunächst erfolgen soll.

II. Versuch einer chemischen Oxydation von Chlorat.

Der Versuch, Chlorat, bezw. freie Chlorsäure mittelst Ozon zu Perchlorat, bezw. Ueberchlorsäure zu oxydieren, durfte um so weniger unterlassen werden, als sich in der Literatur eine Angabe findet, nach der durch Oxydation von Hypochlorit mittelst Ozon Chlorat und Perchlorat erhalten worden sein soll[2]).

1) Zeitschr. f. Elektrochemie **8**, 297.
2) Fairley, Chem. Jahresberichte 1874, 210.

1. Die Art der Ausführung der Versuche.

a) Darstellung des Ozons.

Das Ozon wurde erzeugt, indem einer Bombe entströmender, in einer Waschflasche mit konzentrierter Schwefelsäure getrockneter, der Analyse nach 87prozentiger Sauerstoff in einem Ozonisierungsapparat, wie ihn Berthelot angegeben, dunklen elektrischen Entladungen aus-

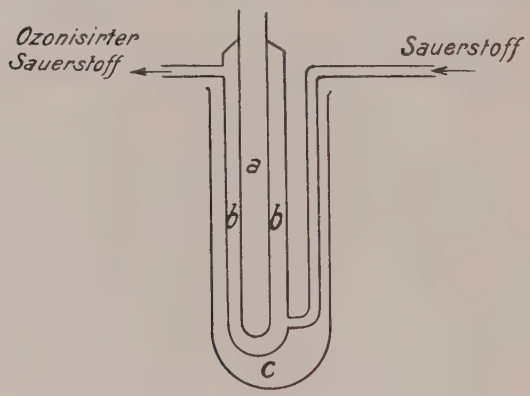


Fig. 2.

gesetzt wurde. Der Ozonisator bestand im Prinzip (siehe Fig. 2) aus drei Reagenzgläsern verschiedener Grösse, von denen zwei, ineinander geschmolzen, wieder als Ganzes in das dritte, weiteste lose eingesenkt waren. Im ersten Glas *a* befand sich 2 n. Schwefelsäure, in die zur Zuleitung des Induktionsstromes eine Platinspirale, die von einem Glasstative herabhing, tauchte. Durch den Raum zwischen dem ersten und zweiten Glase *b*, in welches Glasröhren ein-

geschmolzen waren zur Zu- und Ableitung des Gases, strömte der Sauerstoff. Im dritten Glas *c* befand sich wieder verdünnte Schwefelsäure, in die zur Zuleitung des Induktionsstromes ein derartig zylindrisch gebogenes Platindrahtnetz, ebenfalls am Glasstativ befestigt, tauchte, dass das Netz rings um das zweite Glas zu liegen kam. Um die Schwefelsäure, die durch die Entladung stark erwärmt wird, möglichst kühl zu halten, stand der ganze Apparat, zu beiden Seiten von Holzbrettchen gestützt, in Eiswasser. Es ist klar, dass überall für gute Isolation zu sorgen war. Ebenso war für die Entstehung von Ozon als erste Bedingung möglichste Trockenheit des Apparates, insbesondere des Raumes, durch den das Gas seinen Weg nahm, notwendig. Auch das Aeussere des Apparates, soweit es nicht mit Schwefelsäure in Berührung kam, musste von feuchten Niederschlägen freigehalten werden, da sonst die Entladung, statt durch den Gasraum, ihren Weg durch diese Feuchtigkeit nahm. Der Sekundärstrom wurde in einem Induktorium von 12 cm Funkenlänge erzeugt. Zur Unterbrechung des Primärstroms diente ein Wehneltscher Unterbrecher. Er bestand aus einem dickwandigen Becherglase, das mit 20prozentiger Schwefelsäure gefüllt war. Als Kathode diente ein Bleiblech von grosser Oberfläche. Ein Platindraht von ungefähr 0,5 mm Dicke und 4 mm Länge bildete die Anode, die ihrerseits in eine Glasröhre eingeschmolzen war, in der sich zur Zuleitung des Stromes Quecksilber befand. Um die Schwefelsäure möglichst kühl zu halten, befand sich der ganze Apparat in einem weiteren Gefäss, durch welches Leitungswasser floss.

b) Bestimmung des Ozongehaltes.

Es handelte sich nun darum, mit den zu Gebote stehenden Mitteln ein möglichst konzentriertes Ozon zu erhalten. Da dies wohl von der angewandten Primärstärke und der Geschwindigkeit des Sauerstoffstroms abhing, wurden, um die in unserem Falle günstigsten Bedingungen der Ozonbildung kennen zu lernen, verschiedene Vorversuche angestellt.

Der Ozongehalt wurde berechnet nach der von ihm aus Jodkaliumlösung ausgeschiedenen Jodmenge. Die Ausführung der Bestimmung geschah auf folgende Weise, die für den vorliegenden Zweck einen genügenden Grad von Genauigkeit erlangte.

Das ozonhaltige Gas wurde durch Wasserverdrängung in einem Zylinder von 1 Liter Inhalt aufgefangen. Das hierbei benutzte Wasser war vorher beim Ausspülen des Apparates mit Ozon gesättigt worden, so dass durch das Auffangen des Gases über Wasser kein Verlust an Ozon entstehen konnte. War der Zylinder bis zur Marke mit Gas gefüllt, so enthielt er immer noch etwa 200 ccm Wasser, die nun zur Aufnahme von festem Jodkalium benutzt wurden, indem man von unten ein verschlossenes, dünnwandiges Gläschen, mit gepulvertem Jodkalium gefüllt, in den Zylinder aufsteigen liess. Dann wurde letzterer mit einem eingeschliffenen Glasstopfen luftdicht abgeschlossen und sein Inhalt fest durchgeschüttelt, so dass das Gläschen zerbrach, sein Inhalt in Lösung ging und mit dem Ozon reagierte. Sodann wurde die Lösung in ein Becherglas gespült, angesäuert und mit 0,1 n. Thiosulfatlösung titriert. Dem wirklich vorhandenen Ozongehalte kamen die auf diesem

Wege gefundenen Analysenresultate genügend nahe für vorliegenden Zweck, wenn die Ozonmenge nach folgender Reaktionsgleichung berechnet wurde:

$$2HJ + O_3 = H_2O + J_2 + O_2.$$

Die verbrauchte Anzahl Kubikcentimeter 0,1 n. Thiosulfatlösung mit $3 \cdot 0{,}0008$ multipliziert ergab demnach die Anzahl Gramme Ozon in dem betreffenden Gasgemisch. Davon hätten wir die in 200 ccm der gesättigten wässerigen Ozonlösung enthaltene Ozonmenge in Abzug bringen sollen. Allein dieser Fehler wurde vernachlässigt, da die hierfür verbrauchte 0,1 n. Thiosulfatlösung höchstens ein bis zwei Tropfen (0,02 ccm) betrug.

Diese Methode hatte den Vorteil, dass ihre Ausführung bequem und wenig zeitraubend war. Versuche, das ozonhaltige Gas trocken in einem Ballon aufzufangen, erwiesen sich schon wegen des lange andauernden Ausspülens desselben als viel zu umständlich. Ohnehin wäre die erzielte grössere Genauigkeit für unsere Zwecke von keiner Bedeutung gewesen.

c) Vorversuche über Gewinnung möglichst ozonreichen Sauerstoffs.

Die in den folgenden Vorversuchen gemachten Angaben von Ozonausbeute bei verschiedener Geschwindigkeit des Sauerstoffstroms und verschiedener Primärstromstärke gelten natürlich nur für die dabei verwendete Versuchsanordnung, vor allem das dabei verwendete Induktorium.

Vorversuch 1.

Primärstromstärke: 3 Amp.

Geschwindigkeit des Sauerstoffstroms: 1 Liter (15^0, 758 mm) in 15 Minuten.

Gebrauchtes Thiosulfat: 27,2 ccm.
1 ccm 0,1 n. Thiosulfat = 0,0007971 g Sauerstoff, also ist der

Ozongehalt = $27{,}2 \cdot 0{,}0007971 \cdot 3$ g
= 0,0653 g in 945,6 ccm (0^0, 760 mm)
= 0,0690 g in 1000 ccm (0^0, 760 mm)
= 3,22 % vom Vol. des Gasgemisches.

Vorversuch 2.

Primärstromstärke: 3 Amp.
Geschwindigkeit des Sauerstoffstroms: 1 Liter (15^0, 758 mm) in 8 Minuten.
Gebrauchtes 0,1 n. Thiosulfat: 15,50 ccm.

Ozongehalt = 0,0370 g in 945,6 ccm (0^0, 760 mm)
= 0,0392 g in 1000 ccm (0^0, 760 mm)
= 1,83 Volumprozent.

Vorversuch 3.

Primärstromstärke: 5 Amp.
Geschwindigkeit des Sauerstoffstroms: 1 Liter (12^0, 762 mm) in 45 Minuten.
Gebrauchtes 0,1 n. Thiosulfat: 48,30 ccm.

Ozongehalt = 0,1155 g in 963 ccm (0^0, 760 mm)
= 0,1199 g in 1000 ccm (0^0, 760 mm)
= 5,59 Volumprozent.

Vorversuch 4.

Primärstromstärke: 6 Amp.
Geschwindigkeit des Sauerstoffstroms: 1 Liter (12^0, 762 mm) in 40 Minuten.
a) Gebrauchtes 0,1 n. Thiosulfat: 52,60 ccm.

Ozongehalt = 0,1258 g in 963 ccm (0^0, 760 mm)
= 0,1306 g in 1000 ccm (0^0, 760 mm)
= 6,1 Volumprozent.

b) Gebrauchtes 0,1 n. Thiosulfat: 50,30 ccm.
Ozongehalt = 0,1202 g in 963 ccm (0^0, 760 mm)
= 0,1249 g in 1000 ccm (0^0,760 mm)
= 5,97 Volumprozent.

Ein weiterer Vorversuch mit 10 Amp. Primärstromstärke konnte nicht zu Ende geführt werden, da hierbei trotz Eiskühlung die Schwefelsäure des Ozonisators zum Sieden kam und letzteren dabei so stark bespritzte, dass die Entladungen ihren Weg nicht mehr durch den Sauerstoff hindurch nahmen, sondern aussen herum durch die an die äusseren Wandungen des Apparates gespritzte Schwefelsäure gingen.

Nach den Ergebnissen dieser Vorversuche wurde in folgendem unter denselben Bedingungen gearbeitet, unter denen Vorversuch 4 ausgeführt worden war. So ozonisierter Sauerstoff wurde nun in Chlorsäure, bezw. Chloratlösung eingeleitet.

2. Ozonisierung von Chlorat und Chlorsäure.

Versuch 32.

10 ccm einer 25prozentigen Natriumchloratlösung, enthaltend 2,5 g Natrimchlorat, würden zu ihrer vollständigen Oxydation zu Perchlorat 1,13 g Ozon brauchen. Wenn also nach Vorversuch 4 in 40 Minuten 0,12 g Ozon entwickelt wurde, musste die Dauer des Versuches mindestens 6 Stunden 20 Minuten betragen. Indem wir letztere auf 8 Stunden ausdehnten, wurde also ein Ueberschuss von Ozon aufgewendet.

Die Ausführung des Versuchs geschah folgendermassen: 10 ccm einer neutralen 25prozentigen Natriumchloratlösung wurden auf 100ccm verdünnt. Davon wurden 2 ccm zur Bestimmung

des Gehaltes an aktivem Sauerstoff mittelst Titration des intakt gebliebenen Ferrosulfats mit Permanganat verwandt. Nachdem durch weitere 10 ccm derselben 25 prozentigen Natriumchloratlösung in einem grösseren Reagenzglase während 8 Stunden bei einer Temperatur von 19 bis 20° Ozon geleitet worden war, wurden sie ebenfalls auf 100 ccm verdünnt und davon wieder 2 ccm zur Analyse mittelst Ferrosulfat und Permanganat verwandt.

Vorher:

2 ccm $NaClO_3$ = 24,30 ccm 0,1 n. Permanganat.

Nach der Behandlung mit Ozon:

2 ccm $NaClO_3$ = 24,00 ccm 0,1 n. Permanganat.

Nach der Behandlung mit Ozon wurde also sehr angenähert dieselbe Menge aktiven Sauerstoffes gefunden, mithin konnte kein Perchlorat entstanden sein. Es wurde jedoch noch qualitativ nach etwa entstandenen, sehr kleinen Mengen desselben gesucht, indem zuerst das Chlorat durch Kochen der Lösung mit verdünnter Salzsäure zerstört, die Lösung mit frisch gefälltem Silberoxyd neutralisiert, das Filtrat auf ein kleines Volumen eingedampft und mit konzentrierter Chlorkaliumlösung versetzt wurde. Ein Niederschlag von Kaliumperchlorat konnte auch nach längerem Stehen der Lösung nicht beobachtet werden.

Versuch 33.

Dieser wurde auf dieselbe Art und Weise wie Versuch 32 ausgeführt, nur mit dem Unterschiede, dass an Stelle von Chlorat freie Chlorsäure der Einwirkung von Ozon überlassen wurde. 10 ccm einer ungefähr 20prozentigen

Chlorsäurelösung wurden auf 100 ccm verdünnt, wovon

2 ccm = 23,55 ccm 0,1 n. Permanganat.

Nachdem 10 ccm derselben 20prozentigen Chlorsäurelösung während 8 Stunden der Einwirkung von Ozon bei einer Temperatur von 18 bis 20° überlassen worden waren, wurden dieselben ebenfalls auf 100 ccm verdünnt, wovon

2 ccm = 23,47 ccm 0,1 n. Permanganat.

Also war auch die Chlorsäurelösung durch das Ozon nicht verändert worden, wie auch noch durch qualitativen Nachweis, der wie in Versuch 32 ausgeführt wurde, festgestellt werden konnte.

Die Resultate dieser beiden Versuche schienen zur Genüge zu zeigen, dass eine Oxydation des ClO_3-Ions durch ein etwa 6 Volumprozent Ozon enthaltendes Gas nicht bewirkt werden kann.

III. Elektrolyse von Chlordioxyd und chlorigsaurem Salz.

Die Elektrolyse von Chlordioxyd wurde schon von Graf Stadion ausgeführt. Er erhielt Ueberchlorsäure. Da er als Anode blankes Platin nahm, kann nicht entschieden werden, ob der Strom das Chlordioxyd nicht zunächst zu ClO_3' oxydiert, und dieses dann nachher ClO_4' giebt.

Wenn aber die oben für die Perchloratbildung gegebene Vorstellung richtig sein soll, muss Chlorsäure das Oxydationsprodukt sein. Anderseits musste die Oxydation sehr leicht von statten gehen, also an platinierter Anode wie in alkalischer Lösung erfolgen. Unter diesen Umständen war dann auch der weitere Uebergang zu ClO_4' ausgeschlossen.

1. Die Art der Ausführung der Versuche.

a) Die Darstellung von Chlordioxyd und Chlorit.

Zur Darstellung des Chlorits giebt es keinen anderen Weg als über Chlordioxyd. Da letzteres eine leicht zersetzbare Verbindung ist, wurde sie immer nur in kleinen Mengen und vor jedem Versuche neu bereitet. Zur einmaligen Darstellung des Gases wurde ein gut durchgemischtes Gemenge von 20 g fein gepulvertem Kaliumchlorat und 90 g fein zerriebener kristallisierter Oxalsäure in einem Rundkolben von etwa 200 ccm Inhalt auf dem Wasserbade vorsichtig erwärmt. Die Temperatur konnte ohne jede Gefahr auf 80 ^{0} gesteigert werden. In den Hals des Kolbens war eine halbrechtwinklig gebogene Glasröhre eingeschliffen, die mit ihrem andern Ende auf den Boden des schrägliegenden, mit Eiswasser gekühlten Absorptionsgefässes reichte. Letzteres bestand aus einem grossen Reagenzglas von etwa 150 ccm Inhalt und war entweder mit Wasser oder zwölfprozentiger Phosphorsäurelösung gefüllt. Das bei dieser Art der Darstellung mit entweichende Kohlendioxyd ist ohne Belang, da die Löslichkeit des Chlordioxyds in Wasser ungefähr 20 mal so gross ist, wie die des Kohlendioxyds.

Chlorigsaures Salz dagegen konnte der entweichenden Kohlensäure wegen nicht durch Absorption des Gases in Alkalilauge dargestellt werden. Ebenso konnte keine Barythydratlösung vorgelegt werden, da dieselbe wegen der geringen Löslichkeit des Baryts ein zu grosses Volumen erfordert und somit eine zu geringe Konzentration ergeben hätte, besonders da die frei

werdende Kohlensäure schon $^2/_3$ des Baryts für sich in Anspruch nimmt, wenn wir den Verlauf des Prozesses nach folgender Gleichung annehmen wollen:

$$2\,KClO_3 + 2\,C_2O_4H_2 = C_2O_4K_2 + 2\,H_2O + 2\,CO_2 + 2\,ClO_2,$$

$$4\,ClO_2 + 2\,BaO = Ba(ClO_2)_2 + Ba(ClO_3)_2,$$

$$4\,CO_2 + 4\,BaO = 4\,BaCO_3.$$

Ferner war zu bedenken, dass die Neutralisation von Chlordioxyd gemäss dem Gleichgewicht

$$(16) \qquad 2\,ClO_2 + OH' + H^{\cdot} \rightleftarrows 2\,H^{\cdot} + ClO'_3 + ClO'_2$$

mit sehr geringer Geschwindigkeit vor sich geht und nur durch einen erheblichen Ueberschuss von Hydroxylionen beschleunigt werden kann. 100 ccm einer 0,47 n. Chlordioxydlösung, die mit 50 ccm normal-Alkali versetzt worden waren, so dass also ein ganz geringer Ueberschuss von OH-Ionen vorhanden war, erwiesen sich nach Stehen über Nacht als noch nicht zu Ende neutralisiert, wie aus der noch vorhandenen gelblichen Färbung und dem noch deutlich wahrnehmbaren stechenden Geruch der Lösung zu schliessen war. Wurde dagegen z. B. einer 0,40 n. Chlordioxydlösung so viel 2 n. Alkalilauge zugesetzt, dass der Ueberschuss an Hydroxylionen 100 % betrug, so vollzog sich die Neutralisation, wenn auch nicht plötzlich, so doch in einigen Minuten völlig zu Ende.

Von diesen Erwägungen ausgehend, wurde eine karbonatfreie Lösung von Baryumchlorit auf folgende Weise dargestellt.

Die möglichst konzentrierte wässerige Chlordioxydlösung wurde mit einem Ueberschuss von fein gepulvertem kristallisiertem Barythydrat

kräftig geschüttelt, bis die Lösung farb- und geruchlos wurde. Es entstand so eine alkalische, mit Baryt gesättigte Lösung von Chlorit und Chlorat. Da die Elektrolyse von Chlordioxyd und Chlorit unter solchen Bedingungen auszuführen war, unter denen keine Perchloratbildung stattfinden konnte, so war die mühevolle Trennung des Chlorits vom Chlorat überflüssig, sofern eine Methode ausfindig gemacht werden konnte, Chlorit und Chlorat nebeneinander quantitativ zu bestimmen. Letzteres war aber schon deshalb unbedingt notwendig, da ja das während der Elektrolyse entstandene Chlorat, bezw. Chlorsäure und das verschwundene Chlorit, bezw. Chlordioxyd bestimmt werden mussten, um einen klaren Einblick in den Verlauf des anodischen Vorganges zu gewinnen. Ebenso musste eine Methode gefunden werden, nach welcher Chlordioxyd neben Chlorsäure bestimmt werden konnte.

b) Quantitative Bestimmung von Chlordioxyd und Chlorit neben Chlorat.

In verschiedenen Vorversuchen wurde die Tatsache festgestellt, dass eine ungefähr 0,5 n. Chlorsäurelösung aus Jodkaliumlösung kein Jod ausscheidet, während dies die geringsten Spuren von Chlordioxyd bewirken. Ferner wurde gefunden, dass in verdünnter Lösung beim Ansäuern eines mit Jodkalium versetzten Gemisches von Chlorat- und Chloritlösung, die nach der zu ihrer Darstellung benutzten Menge Chlordioxyd sowohl in Bezug auf Chlorat als Chlorit ungefähr 0,25 n. war, nur so viel Jod ausgeschieden wird, als dem anwesenden Chlorit entspricht.

Sodann wird Ferrosulfat in saurer Lösung von Chlorit und Chlordioxyd zu Ferrisulfat oxydiert.

Da alle diese Reaktionen, wie wir noch nachweisen werden, quantitativ nach unten stehenden Gleichungen verlaufen, wurde auf sie die Bestimmung von Chlordioxyd und Chlorit gegründet.

(17) $2\,ClO_2 + 10\,HJ = 5\,J_2 + 2\,HCl + 4\,H_2O.$

(18) $Ba\,(ClO_2)_2 + 8\,HJ + H_2SO_4 = 4\,J_2 + 2\,HCl + 4\,H_2O + BaSO_4.$

(19) $2\,ClO_2 + 10\,FeSO_4 + 5\,H_2SO_4 = 5\,Fe_2\,(SO_4)_3 + 2\,HCl + 4\,H_2O.$

(20) $Ba\,(ClO_2)_2 + 8\,FeSO_4 + 5\,H_2SO_4 = 4\,Fe_2\,(SO_4)_3 + 2\,HCl + 4\,H_2O + BaSO_4.$

Nach Gleichung 17 und 19 müssen wir dieselbe Menge aktiven Sauerstoffes finden, ob wir Chlordioxyd durch Titration des intakten Ferrosulfates oder durch Titration des ausgeschiedenen Jods bestimmen. Die Genauigkeit dieser Verfahren konnte festgestellt werden, ohne dass es notwendig war, reines Chlordioxyd oder reines chlorigsaures Salz zu wägen. Nach Gleichung 19 giebt nämlich 1 Mol. ClO_2 bei der Wechselwirkung mit Ferrosulfat 1 Aequivalent Cl-Ionen, und gleichzeitig betätigt es das Oxydationsvermögen von 5 Aequivalenten Sauerstoff. Folglich musste nach Reduktion einer von Chlorid und Chlorat freien Lösung von ClO_2 mit Ferrosulfat in der Lösung so viel Chlorid sein, dass die zur Titration gebrauchte Anzahl Kubikcentimeter 0,1 n. Silbernitratlösung den fünften Teil der Anzahl Kubikcentimeter 0,1 n. Thiosulfatlösung betrugen, welche zur Titration des von der gleichen Menge Chlordioxyd aus-

geschiedenen Jods gebraucht wurden. Das Chlor wurde in der gleichen Ferrosulfatlösung, die vorher zur Bestimmung des Gesamtsauerstoffs mit Permanganat titriert worden war, durch Titration nach Volhard bestimmt. Die Ausführung dieser Bestimmungen bereitet einige Schwierigkeiten, weil eine wässerige Chlordioxydlösung sich schnell ändert, sowohl nach ihrem Gehalt an Chlordioxyd wie nach der chemischen Beschaffenheit. Infolgedessen mussten die beiden Proben zur Titration des ausgeschiedenen Jods und des oxydierten Ferrosulfates erstens zu gleicher Zeit und zweitens sofort nach der Bereitung der Chlordioxydlösung entnommen werden. Alsdann erwies sich die Lösung nach der Prüfung mit Silbernitrat als höchstens durch Spuren freien Chlors verunreinigt, und die Uebereinstimmung der mit Jodkalium und mit Ferrosulfat erhaltenen Oxydationswerte zeigte die Abwesenheit merklicher Mengen von Chlorsäure. Die zu gleicher Zeit entnommenen Proben gaben z. B. folgende Zahlen:

1. 1 ccm ClO_2 = 11,35 ccm 0,1 n. Thiosulfat,
   25 „ $FeSO_4$ = 40,60 ccm 0,1 n. Permanganat,
   25 „ $FeSO_4$ + 1 ccm ClO_2 = 29,21 ccm 0,1 n. Permanganat,
   1 „ ClO_2 = 11,39 ccm 0,1 n. Permanganat,
   1 „ ClO_2 = 2,26 ccm 0,1 n. Silbernitrat, $2{,}26 \cdot 5 = 11{,}30$.
2. 1 ccm ClO_2 = 17,41 ccm 0,1 n. Thiosulfat.
   25 „ $FeSO_4$ = 40,55 ccm 0,1 n. Permanganat,
   25 „ $FeSO_4$ + 1 ccm ClO_2 = 23,09 ccm 0,1 n. Permanganat,

1 ccm ClO_2 = 17,46 ccm 0,1 n. Permanganat,

1 „ ClO_2 = 3,50 ccm 0,1 n. Silbernitrat.
$3{,}50 \cdot 5 = 17{,}50$.

Die gefundenen Zahlen stimmen sehr befriedigend miteinander überein, so dass der Beweis für den quantitativen Verlauf der Gleichungen 17 und 19 als erbracht gelten kann.

Ob Gleichung 18 und 20 ebenfalls quantitativ verlaufende Reaktionen darstellen, wurde auf folgende Weise untersucht.

Chlorit wirkt mit 4 Aequivalenten, Chlorat mit 6 Aequivalenten aktivem Sauerstoff. Eine mit Alkaliüberschuss versetzte Lösung von Chlordioxyd enthält die gleiche Anzahl Molekeln Chlorat wie Chlorit, deshalb muss sich die an Ferrosulfat abgegebene Sauerstoffmenge und die aus Jodkaliumlösung abgeschiedene Jodmenge nach Aequivalenten wie 10 : 4 verhalten. Die Zahlen einiger Analysen sind folgende:

1. 1 ccm $Ba(ClO_2)_2 + Ba(ClO_3)_2$ = 4,35 ccm 0,1 n. Thiosulfat,

50 ccm $FeSO_4$ = 29,94 ccm 0,1 n. Permanganat,

50 ccm $FeSO_4$ + 1 ccm $Ba(ClO_2)_2 + Ba(ClO_3)_2$ = 19,19 ccm 0,1 n. Permanganat,

1 ccm $Ba(ClO_2)_2 + Ba(ClO_3)_2$ = 10,75 ccm 0,1 n. Permanganat,

$$\frac{10{,}75}{10} \cdot 4 = 4{,}30.$$

2. 1 ccm $Ba(ClO_2)_2 + Ba(ClO_3)_2$ = 9,82 ccm 0,1 n. Thiosulfat.

50 ccm $FeSO_4$ = 29,67 ccm 0,1 n. Permanganat,

50 ccm $FeSO_4$ + 1 ccm $Ba(ClO_2)_2$ + $Ba(ClO_3)_2$ = 5,27 ccm 0,1 n. Permanganat,

1 ccm $Ba(ClO_2)_2 + Ba(ClO_3)_2$ = 24,40 ccm 0,1 n. Permanganat,

$$\frac{24{,}40}{10} \cdot 4 = 9{,}76.$$

Man erhält, wie ersichtlich, sehr gute Zahlen, so dass auch Gleichung 18 und 20 als quantitativ verlaufende Reaktionen gelten können.

Chlorat und Chlorsäure ergeben sich immer aus der Differenz zwischen den Thiosulfat- und Permanganatzahlen. Freilich gilt der Nachweis für die Richtigkeit dieser Methode der Bestimmung von Chlorit und Chlordioxyd neben Chlorat und Chlorsäure nur für die hier in Anwendung gekommenen Konzentrationen von höchstens 0,5 Mol. im Liter.

c) Die bei der Elektrolyse benutzte Versuchsanordnung.

Da eine wässerige Chlordioxydlösung den Strom sehr schlecht leitet, wurde zur Elektrolyse eine phosphorsaure Chlordioxydlösung benutzt. Die dazu verwendete Phosphorsäurelösung war zwölfprozentig. Da Chlordioxyd an der Kathode reduziert wird, musste mit Diaphragma gearbeitet werden. Da es sich aber zeigte, dass während der Elektrolyse beträchtliche Mengen Chlordioxyd aus dem Anodenraum in den Kathodenraum hinüber diffundierten, wurde noch ein zweites Diaphragma zu Hilfe genommen.

Der Anodenraum bestand aus einer Pukallschen Tonzelle von 4 cm Durchmesser und 8 cm Höhe und war oben mit einem vierfach durchbohrten Gummistopfen luftdicht abgeschlossen, durch dessen Oeffnungen die beiden in Glas eingeschmolzenen Zuleitungsdrähte der Anoden, ein Thermometer und Gasentbindungsrohr führten. Die Tonzelle stand selbst wieder in einer anderen solchen von 5 cm Durchmesser und 8,5 cm Höhe. Der Zwischenraum zwischen den beiden Zellen war oben durch einen paraffinierten Kork luftdicht abgeschlossen, damit kein Entweichen von Chlordioxyd, das in beträchtlicher Menge aus dem Anodenraum in den Zwischenraum diffundierte, stattfinden konnte. Den Kathodenraum bildete ein Becherglas von 9 cm Höhe und 7 cm Durchmesser. Der ganze Trog steckte während der Elektrolyse in zerstampftem Eise. Als Anode dienten zwei halbzylindrisch aufgerollte, einander gegenüberstehende platinierte Platinbleche von je 3×4 qcm Oberfläche, also zusammen von einer wirksamen Oberfläche von 24 qcm. Als Kathode diente ein um das zweite Diaphragma zylindrisch aufgerolltes platiniertes Platinblech von $6 \times 12{,}5$ qcm Oberfläche. Während sich im Anodenraum die phosphorsaure Chlordioxydlösung befand, waren die beiden anderen Räume mit reiner zwölfprozentiger Phosphorsäurelösung gefüllt. In den Stromkreis war ein Kupfervoltameter mit Oettelscher Füllung eingeschaltet. Sämtliches Anodengas wurde aufgefangen, um aus seinem Volumen (0^0, 760 mm) auf sein Gewicht schliessen, dieses mit dem im Voltameter abgeschiedenen Kupfer vergleichen und so die Gesamtstromausbeute berechnen zu können. Die durch die elektrische Endosmose be-

wirkte Volumenveränderung der Anodenflüssigkeit musste bei der Messung der Anodengase mit berücksichtigt werden. Ebenso notwendig war für eine quantitative Verfolgung des Vorganges die sorgfältigste Reinigung der Diaphragmen. Zu diesem Zwecke wurden sie oben mit einem einfach durchbohrten Gummistopfen, durch dessen Oeffnung eine Glasröhre ging, verschlossen und in ein Becherglas mit destilliertem Wasser getaucht. Durch Anschluss der Glasröhre an die Wasserstrahlpumpe wurde dann einigemal Wasser durch die Poren der Tonzelle gesogen und die eingesogene Flüssigkeit mit zur Analyse verwendet. Das Wasser, über dem das Anodengas aufgefangen wurde, war mit Jodkalium versetzt, um das mit dem Anodengas aus der Lösung entwichene Chlordioxyd bestimmen zu können. Das ausgeschiedene Jod konnte unbedenklich auf Rechnung des letzteren gesetzt werden, da unter den betreffenden Bedingungen kein Perchlorat entstand und somit auch kein Ozon entstehen konnte.

Die Versuchsanordnung war bei der Elektrolyse von chlorigsaurem Salz die gleiche. Die Anodenflüssigkeit bestand aus mit Baryt gesättigter Baryumchlorit- und Baryumchloratlösung.

In den nachfolgenden Versuchen sollte einerseits durch Vergleichung der Ergebnisse der Analysen der Lösungen vor und nach der Elektrolyse mit der Differenz des Gewichtes des entwichenen Anodengases von der dem ausgeschiedenen Kupfer äquivalenten Sauerstoffmenge, und anderseits durch qualitative Prüfung der elektrolysierten Lösungen auf Perchlorat, der anodische Vorgang bei der Chlordioxyd- und Chloritelektrolyse festgestellt werden.

2. Elektrolyse von Chlordioxyd.

Versuch 34.

Die Anodenflüssigkeit, 40 ccm, war in Bezug auf Chlordioxyd 0,35 n.

Stromstärke: 1 Amp., also D_A: 0,0415 Amp/qcm.

Temperatur: 10°. Spannung: 3,4 Volt.

Abgeschiedenes Kupfer
= 1,141 g = 0,2880 g Sauerstoff.

Abgeschiedenes Anodengas
= 131,9 ccm = 0,1885 g Sauerstoff.
(0°, 760 mm)

Zur Oxydation benutzt: 0,0995 g Sauerstoff.

Stromausbeute: 34,55 %.

Analyse des Elektrolyten:

a) Vor der Elektrolyse: Anodenflüssigkeit = 40 ccm.

1 ccm = 17,49 ccm 0,1 n. Thiosulfat,
1 „ = 17,80 ccm 0,1 n. Permanganat,
40 „ = 0,5580 g Chlordioxydsauerstoff,
40 „ = 0,5700 g Chlordioxyd- + Chloratsauerstoff.

b) Nach der Elektrolyse: Anodenflüssigkeit = 37 ccm.

1 ccm = 0,52 ccm 0,1 n. Thiosulfat,
1 „ = 20,42 ccm 0,1 n. Permanganat,
37 „ = 0,0153 g Chlordioxydsauerstoff,
37 „ = 0,6043 g Chlordioxyd- + Chloratsauerstoff.

Die Flüssigkeit zwischen den beiden Tonzellen wurde mit dem Waschwasser derselben auf 250 ccm verdünnt, wovon:

5 ccm = 0,39 ccm 0,1 n. Thiosulfat,
5 „ = 0,91 ccm 0,1 n. Permanganat,
250 „ = 0,0156 g Chlordioxydsauerstoff,
250 „ = 0,0366 g Chlordioxyd- + Chloratsauerstoff.

Die dem Anodengas vorgelegte Jodkaliumlösung brauchte: 8,95 ccm Thiosulfat = 0,0069 g Chlordioxydsauerstoff.

Es waren nun vor der Elektrolyse vorhanden: 0,5580 g Chlordioxydsauerstoff.

Nach der Elektrolyse fanden sich an Chlordioxydsauerstoff:

In der Anodenlösung:	0,0153 g	Chlordioxydsauerstoff.
Im Diaphragma u. Zwischenraum:	0,0156 g	„
In der Vorlage:	0,0069 g	„
Im ganzen also:	0,0378 g	Chlordioxydsauerstoff.

Es waren also verschwunden: 0,5202 g Chlordioxydsauerstoff.

Als freie Chlorsäure enthielt die Anodenlauge vor der Elektrolyse: 0,0120 g Chloratsauerstoff.

Nach der Elektrolyse fanden sich:

In der Anodenlauge:	0,5890 g	Chloratsauerstoff.
Im Diaphragma und Zwischenraum:	0,0210 g	„
Im ganzen also:	0,6100 g	Chloratsauerstoff.

Es waren also entstanden: 0,5980 g Chloratsauerstoff, während der Strom 0,0995 g Sauerstoff der Anodenlösung geliefert hatte.

Nach der Gleichung:

$$\underset{5\text{ Aequivalente}}{2\,ClO_2} + \underset{1\text{ Aequivalent}}{O} = \underset{6\text{ Aequivalente}}{Cl_2O_5}$$

soll die entstandene Chlorsäuremenge (in aktivem Sauerstoff ausgedrückt) das Sechsfache und die verschwundene Chlordioxydmenge (ebenso ausgedrückt) das Fünffache der zur Oxydation verwendeten Sauerstoffmenge betragen.

Gefunden:

Verschwundenes ClO_2	0,5202 g,
Entstandene $HClO_3$	0,5980 g,

Berechnet:

Verschwundenes ClO_2 $0{,}0995 \times 5 = 0{,}4975$ g,
Entstandene $HClO_3$ $0{,}0995 \times 6 = 0{,}5970$ g.

Die auf analytischem Wege gefundene Chlorsäure stimmt zufällig mit dem theoretischen Werte überein, während dagegen etwas Chlordioxyd verloren gegangen ist. Letzteres ist begreiflich, wenn man bedenkt, wie flüchtig der Körper ist, und wie viel beim Ausspülen der Tonzellen mittelst Vakuum verloren gehen kann.

Wenn die Gesamtstromausbeute auch niedrig erscheint, so ist dies nicht verwunderlich, wenn erstens die geringe Konzentration des Elektrolyten schon am Anfang des Prozesses und zweitens die Dauer der Elektrolyse in Betracht gezogen wird. Während dieser ging die Konzentration an Chlordioxyd bis auf 0,01 n. zurück, so dass die Ausbeute, wenn sie auch anfangs verhältnismässig hoch war, doch mit der Zeit rasch abnehmen musste.

Versuch 35.

Die Anodenflüssigkeit war in Bezug auf Chlordioxyd 0,18 n.

Stromstärke: 0,3 Amp., also D_A: 0,0125 Amp/qcm.

Temperatur: 8 bis 9°.

Abgeschiedenes Kupfer
= 1,076 g = 0,2715 g Sauerstoff.
Abgeschiedenes Anodengas
= 152,5 ccm = 0,2178 g „
Zur Oxydation benutzt: 0,0537 g Sauerstoff.

Stromausbeute: 19,78 %.

Vor der Elektrolyse waren vorhanden: 0,2864 g Chlordioxydsauerstoff.

Nach der Elektrolyse fanden sich:

In der Anodenlösung: 0,0000 g Chlordioxydsauerstoff.
Im Diaphragma u. Zwischenraum: 0,0113 g „
In der Vorlage: 0,0019 g „
Im ganzen also: 0,0132 g Chlordioxydsauerstoff.

Es waren also verschwunden: 0,2732 g Chlordioxydsauerstoff.

Als freie Chlorsäure enthielt die Anodenlauge vor der Elektrolyse: 0,0154 g Chloratsauerstoff.

Nach der Elektrolyse fanden sich:

In der Anodenlauge: 0,3134 g Chloratsauerstoff.
Im Diaphragma und Zwischenraum 0,0157 g „
Im ganzen also: 0,3291 g Chloratsauerstoff.

Es waren also entstanden: 0,3147 g Chloratsauerstoff, während der Strom 0,0537 g Sauerstoff der Anodenlösung geliefert hatte.

Gefunden:

Verschwundenes ClO_2 0,2732 g,
Entstandene $HClO_3$ 0,3147 g.

Berechnet:

Verschwundenes ClO_2 $0{,}0537 \times 5 = 0{,}2685$ g,
Entstandene $HClO_3$ $0{,}0537 \times 6 = 0{,}3222$ g.

Die Gesamtstromausbeute bei Versuch 34 betrug 34,55 % und bei Versuch 35 nur 19,78 %. Dieser Unterschied beruht weniger auf der Aenderung der Stromdichte, welche in Versuch 34 0,0415 Amp/qcm, in Versuch 35 0,0125 Amp/qcm betrug, sondern darauf, dass bei Versuch 35 die Elektrolyse mit nur etwa der halben Chlordioxydkonzentration begonnen wurde wie bei Versuch 34, und ausserdem dort bis zum Verschwinden des Chlordioxyds im Anodenraum, vielleicht auch

über diesen Punkt hinaus, hier aber nur bis zum Verbrauch von etwa 97 % desselben fortgesetzt wurde. Der Einfluss der Stromdichte ist kein sehr erheblicher. Eine Lösung von etwa der gleichen Konzentration wie bei Versuch 35, nämlich eine 0,21 n. Chlordioxydlösung, gab bei der grösseren Stromdichte von Versuch 34, als sie bis auf den Gehalt von 0,003 n. an Chlordioxyd elektrolysiert wurde, folgende Ausbeute:

Abgeschiedenes Kupfer
= 1,183 g = 0,2984 g Sauerstoff.
Abgeschiedenes Anodengas
= 176,0 ccm = 0,2515 g „
Zur Oxydation benutzt: 0,0469 g Sauerstoff.
Stromausbeute: 15,7 %.

Versuch 34 und 35 haben den Beweis erbracht, dass an platinierten Anoden Chlordioxyd zu Chlorsäure oxydiert wird. Steigert man die Stromdichte erheblich, so muss naturgemäss aus der Chlorsäure zum Teil Ueberchlorsäure entstehen. Bei den in obigen Versuchen angewendeten Stromdichten fand keine Perchloratbildung statt, wie durch folgende Prüfung des Elektrolyten qualitativ festgestellt wurde.

Die Anodenflüssigkeiten verschiedener Vorversuche und von Versuch 34 und 35 wurden zusammengegossen, mit Baryt versetzt, sodass die Phosphorsäure ausgefällt wurde. Nachdem der überschüssige Baryt durch Einleiten von Kohlensäure aus der Lösung entfernt worden war, wurde letztere auf ein kleines Volumen eingedampft und dann nach Abdampfen mit verdünnter Salzsäure mit gesättigter Chlorkaliumlösung versetzt. Es ergab sich keine Ausscheidung von Kaliumperchlorat.

3. Elektrolyse von Chlorit.

Versuch 36.

Die Anodenflüssigkeit war in Bezug auf Baryumchlorit 0,245 n. und mit Barythydrat gesättigt. Kathodenflüssigkeit: gesättigte Barythydratlösung.

Stromstärke: 1 Amp., also D_A: 0,0415 Amp/qcm.
Spannung: 4,5 Volt. Temperatur: 8°.

Abgeschiedenes Kupfer
= 1,072 g = 0,2680 g Sauerstoff.

Abgeschiedenes Anodengas
= 106,02 ccm = 0,1515 g „

Zur Oxydation benutzt: 0,1165 g Sauerstoff.

Stromausbeute: 43,47 %.

Analyse des Elektrolyten:

a) Vor der Elektrolyse: Anodenflüssigkeit = 45 ccm.

1 ccm = 9,82 ccm 0,1 n. Thiosulfat,
1 „ = 24,23 ccm 0,1 n. Permanganat,
45 „ = 0,3536 g Chloritsauerstoff
45 „ = 0,8728 g Chlorit- + Chloratsauerstoff,
45 ccm = 0,5192 g Chloratsauerstoff.

b) Nach der Elektrolyse: Anodenflüssigkeit = 44 ccm.

1 ccm = 3,01 ccm 0,1 n. Thiosulfat,
1 „ = 26,32 ccm 0,1 n. Permanganat,
44 „ = 0,1059 g Chloritsauerstoff,
44 „ = 0,9265 g Chlorit- + Chloratsauerstoff,
44 ccm = 0,8206 g Chloratsauerstoff.

Die Flüssigkeit zwischen den beiden Tonzellen wurde mit dem Spülwasser derselben auf 250 ccm verdünnt, wovon:

5 ccm = 0,28 ccm 0,1 n. Thiosulfat,
5 „ = 1,08 ccm 0,1 n. Permanganat,
250 „ = 0,0112 g Chloritsauerstoff,
250 „ = 0,0544 g Chlorit- + Chloratsauerstoff,
250 „ = 0,0432 g Chloratsauerstoff.

Da in alkalischer Lösung gearbeitet wurde, schied sich in der dem Anodengas vorgelegten Jodkaliumlösung kein Jod aus.

Vor der Elektrolyse waren vorhanden: 0,3536 g Chloritsauerstoff.

Nach der Elektrolyse fanden sich:

In der Anodenlösung: 0,1059 g Chloritsauerstoff.
Im Diaphragma und Zwischenraum: 0,0112 g „
Im ganzen also: 0,1171 g Chloritsauerstoff.

Es waren also verschwunden: 0,2364 g Chloritsauerstoff.

Anderseits waren vor der Elektrolyse vorhanden: 0,5192 g Chloratsauerstoff.

Nach der Elektrolyse fanden sich:

In der Anodenlösung: 0,8206 g Chloratsauerstoff.
Im Diaphragma und Zwischenraum: 0,0432 g „
Im ganzen also: 0,8638 g Chloritsauerstoff.

Es waren also entstanden: 0,3446 g Chloratsauerstoff, während der Strom 0,1165 g Sauerstoff der Anodenlösung zugefügt hatte.

Nach der Gleichung:

$$\underset{\text{2 Aequivalente}}{HClO_2} + \underset{\text{1 Aequivalent}}{O} = \underset{\text{3 Aequivalente}}{HClO_3}$$

muss das verschwundene Chlorit (in aktivem Sauerstoff ausgedrückt) das Doppelte und das entstandene Chlorat (ebenso ausgedrückt) das Dreifache des zur Oxydation verwendeten Sauerstoffs betragen.

Gefunden:
Verschwundenes Chlorit 0,2364 g,
Entstandenes Chlorat 0,3446 g.

Berechnet:
Verschwundenes Chlorit $0{,}1165 \times 2 = 0{,}2330$ g,
Entstandenes Chlorat $0{,}1165 \times 3 = 0{,}3495$ g.

Versuch 37.

Die Anodenflüssigkeit war dieselbe wie in Versuch 36.
Stromstärke: 0,3 Amp., also D_A: 0,0125 Amp/qcm.
Temperatur: 5^0.

Abgeschiedenes Kupfer
= 1,095 g = 0,2763 g Sauerstoff.
Abgeschiedenes Anodengas
= 104,28 ccm = 0,1491 g „
Zur Oxydation benutzt: 0,1272 g Sauerstoff.
Stromausbeute: 46,04 %.

Vor der Elektrolyse waren vorhanden: 0,3536 g Chloritsauerstoff.

Nach der Elektrolyse fanden sich:
In der Anodenlösung: 0,0814 g Chloritsauerstoff.
Im Diaphragma und Zwischenraum: 0,0159 g „
Also im ganzen: 0,0973 g Chloritsauerstoff.

Es waren also verschwunden: 0,2553 g Chloritsauerstoff.

Anderseits waren vor der Elektrolyse vorhanden: 0,5192 g Chloratsauerstoff.

Nach der Elektrolyse fanden sich:
In der Anodenlösung: 0,8492 g Chloratsauerstoff.
Im Diaphragma und Zwischenraum: 0,0461 g „
Im ganzen also: 0,8953 g Chloratsauerstoff.

Es waren also entstanden: 0,3751 g Chloratsauerstoff, während der Strom 0,1272 g Sauerstoff der Anodenlösung zugefügt hatte.

Gefunden:

Verschwundenes Chlorit 0,2553 g,
Entstandenes Chlorat 0,3751 g.

Berechnet:

Verschwundenes Chlorit $0{,}1272 \times 2 = 0{,}2544$ g,
Entstandenes Chlorat $0{,}1272 \times 3 = 0{,}3816$ g.

In den Lösungen der Versuche 36 und 37 konnte kein Perchlorat nachgewiesen werden.

Chlorit wird also auch in alkalischer Lösung an platinierter Anode zu Chlorat oxydiert. Die Stromausbeute ist wohl nur der mangelnden Konzentration wegen noch so niedrig. Die verwendeten Stromdichten zeigen keinen besonderen Unterschied in der Ausbeute, doch scheint diese doch bei niedrigerer Stromdichte etwas günstiger zu sein, und für Chlordioxyd scheint Aehnliches zu gelten.

4. Theoretische Erwägungen.

Bei der elektrolytischen Oxydation von chlorigsaurem Baryum sind es offenbar die ClO_2-Ionen, welche der elektrolytischen Oxydation unterliegen, und zwar im Sinne der Gleichung:

(21) $ClO_2' + 2\,OH + 2 \oplus = ClO_3' + H_2O.$

Auch in einer wässerigen Lösung von Chlordioxyd werden diese Anionen in kleiner Konzentration vorhanden sein, indem das gelöste Gas mit den Hydroxylen des Wassers in das Gleichgewicht:

(22) $2\,ClO_2 + OH' + H^{\cdot} \rightleftarrows 2\,H^{\cdot} + ClO_3' + ClO_2'$

tritt. Enthält die Lösung freie Säure, so wird allerdings das Gleichgewicht dadurch noch erheblich zu Gunsten von Chlordioxyd und zu Ungunsten der ClO_2-Ionen verschoben. Freilich wäre es auch denkbar, dass das gelöste Chlordioxyd selbst zu Chlorsäure an der Anode oxydiert würde:

(23) $ClO_2 + OH' + \oplus = ClO_3' + H^{\cdot}$.

Diese Möglichkeit kommt für die Frage der elektrolytischen Perchloratbildung wohl weniger in Betracht. Denn, wenn die entladenen ClO_3-Ionen, der oben ausgesprochenen Annahme gemäss, durch Wechselwirkung mit Wasser $HClO_4$ und $HClO_2$, d. h. ClO_2-Ionen geben, ist es wenig wahrscheinlich, dass unter dem Einfluss noch vorhandener ClO_3-Ionen auch in erheblichem Masse Chlordioxyd entstehen könnte. Bei der grossen, für die Perchloratbildung benutzten Stromdichte, dürfte die zur Bildung von Chlordioxyd erforderliche Menge von $HClO_3$ an der glatten Anode kaum bestehen. Es ist vielmehr das wahrscheinlichste, dass diese nunmehr als leicht elektrolytisch oxydierbar erkannten ClO_2-Ionen im selben Augenblick, in welchem sie bei der Chloratelektrolyse an der Anode in grosser Konzentration und unter einem sehr hohen Potential entstehen, sofort von gleichzeitig auftretendem anodischen Sauerstoff zu ClO_3' zurückverwandelt werden. Sollte daneben Chlordioxyd frei werden, so würde auch dieses sofort elektrolytisch oxydiert werden können.

Da nachgewiesen ist, dass schon in recht verdünnten Lösungen die grosse Oxydierbarkeit

von ClO_2' stark hervortritt, darf es nicht Wunder nehmen, wenn es bei der Chloratelektrolyse nicht gelang, diese für die elektrolytische Perchloratbildung angenommenen Nebenprodukte im Elektrolyten nachzuweisen. Dass aber in Chloratlösungen an der Anode ein besonders leicht oxydierender Stoff entstehen muss, lehrt die Beobachtung von E. Müller, dass ebenso, wie durch Gegenwart von Chlorid, so auch von Chlorat, die ohne diese Salze in neutraler Lösung nur geringfügige elektrolytische Perjodatbildung erheblich gefördert wird. Der Chloridzusatz wirkt hier ohne Zweifel durch die anodisch entstehende unterchlorige Säure, und ähnlich könnte Chlorat durch die an der Anode vorübergehend auftretende chlorige Säure die Perjodatbildung fördern.

Schluss.

Soweit zur Zeit die bezüglichen Tatsachen bekannt sind, stehen sie also, wie dargetan, mit der Auffassung im Einklange, dass die elektrolytische Perchloratbildung durch Selbstzersetzung entladener ClO_3-Ionen in ClO_4' und ClO_2' vor sich geht, während die hierbei auftretende chlorige Säure vom Strom zu Chlorsäure oxydiert wird.

Die bisherige Auffassung, dass es sich um eine einfache Oxydation von ClO_3' zu ClO_4' handele, bietet dagegen, wie gezeigt, eine erhebliche Anzahl von Bedenken, so dass die hier entwickelte Auffassung vom Wesen der elektrolytischen Perchloratbildung als die wahrscheinlichere gelten darf.